

Präparation epitaktischer Wismutfilme auf Si(111) und NaCl(100) Substraten und Untersuchung ihrer elektrischen Leitfähigkeit



Von der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der
Naturwissenschaften, Dr. rer. nat.

vorgelegt von Thomas Payer

geboren am 15.12.1978 in Essen

Datum der Disputation: 16.11.2016

Erstgutachter: Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen

Zweitgutachter: Prof. Dr. C. Tegenkamp

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Duisburg, 16. November 2016

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	V
English Summary	VI
1 Zentrale Fragestellung	1
1.1 Wismut	3
1.2 Die Kristallstruktur von Wismut	5
1.3 Elektronische Struktur und Oberflächenzustand	8
1.4 Die elektrischen Eigenschaften von Wismut und dünnen Wismut- schichten	12
1.4.1 Theoretische Betrachtungen	12
1.4.2 Experimentelle Befunde	15
1.5 Filmwachstum	23
2 Konstruktion der Vakuumapparatur “MBE II”	24
2.1 Aufbau der Apparatur	25
2.1.1 Vakuumerzeugung und Pumpung	26
2.2 Das LEED-Instrument	29
2.3 Der Verdampfer	29
2.4 Transfersystem und Probenhalter	30
2.4.1 Probentransfer in die Hauptkammer	31
2.4.2 Elektrisches Verhalten und Temperaturkalibration der Pro- benheizung	34
2.4.3 Probenhandling und Schleusung	39
2.4.4 Die Quarzwaage zur Bestimmung der Schichtdicke	42
2.4.5 Nutzung von Masken	43

2.5	Kammer zur elektrischen Charakterisierung	45
3	Beschreibung der experimentellen Methoden	50
3.1	LEED	50
3.1.1	Ewaldkonstruktion	51
3.2	Röntgenbeugung	54
3.3	Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen (LEEM)	55
3.4	Rasterkraftmikroskopie	56
3.5	Elektrische Charakterisierung	57
3.5.1	Methoden der Kontaktierung	57
3.5.2	Experimenteller Nachweis halbleitender Eigenschaften . .	60
4	Präparation epitaktischer Wismutfilme auf Silizium	63
4.1	Das Wachstum von Wismut auf Silizium (100)	64
4.2	Wismut auf Silizium (111)	65
4.2.1	Die Silizium (111) - (7x7) - Ausgangsfläche	65
4.2.2	Wismut auf der Si (111) - Fläche	67
4.2.3	Ausheilen der bei Raumtemperatur gewachsenen Filme .	71
4.2.4	Zwillingsdomänen	78
4.3	Das Wachstum unter optimalen Bedingungen	80
4.3.1	Untersuchung der Filme mittels Röntgenbeugung	83
4.4	Diskussion zum Filmwachstum auf Si (111)	88
5	Präparation von Wismutfilmen auf Natriumchlorid	91
5.1	Das NaCl - Substrat	92
5.2	Wachstum von Wismut auf NaCl (100)	98
5.2.1	Von Wismut auf NaCl zum freitragenden Film	103
6	Elektrische Leitfähigkeit dünner Wismutfilme	108
6.1	Ausgangssituation	108
6.2	Die elektrische Kontaktierung dünner Wismutfilme	109
6.3	Elektrische Untersuchungen an epitaktischen Wismutfilmen . .	114
6.3.1	Elektrische Leitfähigkeit epitaktischer Wismutfilme auf Si (111)	116

6.3.2	Elektrische Untersuchungen an epitaktischen Wismutfilmen auf NaCl	119
6.4	Elektrische Untersuchungen an nicht epitaktischen Wismutfilmen	124
6.4.1	Elektrische Leitfähigkeit von Wismutfilmen auf SiO₂ . .	125
6.4.2	Polykristalline Filme auf NaCl	128
6.5	Einfluss von Morphologieänderungen durch Tempern	132
6.6	Feldeffekttransistor auf Wismutbasis	135
7	Einordnung der Beobachtungen und Resultate	137
8	Ausblick	146
	Literaturverzeichnis	156

Einleitung

Ein Material, welches je nach Schichtdicke und Präparation sowohl Metall als auch Halbleiter sein könnte, böte sicherlich zahlreiche Möglichkeiten zur technologischen Anwendung: So wäre beispielsweise die gleichzeitige Herstellung von Halbleiterbauelementen und deren metallischen Verbindungen in einem einfachen Aufdampfprozess unter Verwendung von im einfachsten Fall Schattenmasken oder einer der verschiedenen etablierten Lithographiemethoden denkbar. Ebenso ergäben sich in einem derartigen Fall sicherlich viele interessante Möglichkeiten, den Übergang vom Halbleiter zum Metall nahezu perfekt, vielleicht sogar kontinuierlich ausgestalten zu können.

Bereits im Jahr 1965 wurden erste Vorhersagen zur Existenz eines solchen Überganges vom (Halb)-Metall zum Halbleiter für das Element Wismut publiziert: Unterhalb einer Schichtdicke von etwa 20 nm bis 30 nm sollte nach den Berechnungen der beteiligten Wissenschaftler aufgrund der Symmetriebrechung in der Richtung senkrecht zur Filmebene eine Bandlücke in der Größenordnung von einigen 10 meV entstehen [1]. Seit diesem Zeitpunkt sind zahlreiche Veröffentlichungen von experimentellen Arbeitsgruppen entstanden, in denen die Existenz eines derartigen Überganges vom Metall zum Halbleiter beschrieben wird [2–4]. Andere Arbeiten berichten hingegen von der Nichtexistenz eines derartigen Überganges [5]. Um diesen scheinbaren Widerspruch zu erklären, die bisher publizierten Arbeiten in ein Gesamtbild der Situation einzuordnen und durch bisher unerreichte Präparationsmöglichkeiten das Bild von den elektrischen Eigenschaften deutlich zu erweitern, wurde eine neue Anlage errichtet, neue Präparationstechniken wurden entwickelt und es wird gezeigt, dass diese Anlage in der Lage ist, das Verständnis der Transporteigenschaften dünner Wismutfilme zu verbessern.

Zusammenfassung

Bisherige Arbeiten zur elektrischen Charakterisierung dünner und dünnster Wismutfilme erfolgten üblicherweise entweder an epitaktischen Filmen auf einem halbleitenden Siliziumsubstrat oder in Form von nicht-epitaktischen Filmen auf verschiedenen Substraten wie Quarzglas oder Glimmer. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstand eine Ultrahochvakuumanlage, die neben der Präparation der Filme unter reproduzierbaren Bedingungen auch die elektrischen Messungen unter Ultrahochvakuum (UHV) - Bedingungen ermöglichte. Damit konnte im Gegensatz zu vielen bisherigen Arbeiten der Einfluss der Oxidation des Filmes an Luft ausgeschlossen werden. Weiterhin wurden die Untersuchungsmöglichkeiten an dünnen Wismutfilmen deutlich erweitert, indem erstmalig epitaktische Filme auf einem isolierenden Substrat gewachsen wurden. Zu diesem Zweck wurden NaCl - Einkristalle in einer neu entwickelten Präparationstechnik durch kurzzeitigen Kontakt mit Wasser bis hin zu einer atomar glatten Oberfläche geätzt. Auf dieser Fläche konnte schließlich Wismut epitaktisch auf NaCl aufgewachsen werden. Um Vergleichbarkeit mit bisherigen Veröffentlichungen herzustellen, wurden die Systeme Bi auf Si und nicht - epitaktisches Bi auf verschiedenen Substraten in die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen einbezogen. Beobachtet wurde sowohl auf Si als auch auf NaCl ein über alle Schichtdicken im Intervall von 8 nm bis 80 nm metallisches Verhalten der Filme. Im Gegensatz dazu konnte bei nicht - epitaktischen Filmen im gleichen untersuchten Schichtdickenbereich sowohl auf Quarzglas als auch auf Glimmer ein abweichendes Verhalten beobachtet werden. Im Fall von nicht - epitaktischen Filmen auf einem nicht vor der Bedampfung geätzten NaCl - Substrat konnte ein Wechsel von halbleitenden zu metallischen Eigenschaften im Schichtdickenbereich von 25 nm bis 40 nm beobachtet werden. Diese Messungen konnten damit auch die bisherigen Publikationen bestätigen. Als Modellvorstellung zur Erklärung der beobachteten Eigenschaften sowie um die bisherigen Publikationen zu einem Gesamtbild zu vereinigen, wird die Annahme eines stattfindenden Übergangs vom Metall zum Halbleiter vorgestellt, welcher durch die Ausbildung des Oberflächenzustands unterdrückt wird, wodurch sich die Beobachtungen erklären lassen: Polykristalline Filme haben in diesem Modell viele halbleitende Anteile, die in einer Reihenschaltung mit wenigen metallischen Bereichen den Strom durch den Film leiten, während epitaktische Filme sich durch einen großen Anteil glatter Bereiche mit durchgehendem Oberflächenzustand auszeichnen, wodurch der metallische Anteil überwiegt.

English summary

Former experimental works on the electronical properties of thin bismuth films have shown controversially discussed results about the existence or non-existence of a semimetal to semiconductor transition in such films. Most of these experiments had been performed either on a semiconducting silicon substrate or on substrates where no epitaxial film growth could be achieved. For the experiments presented in this thesis, a newly built ultrahigh vacuum system was planned and erected for preparation and electrical characterisation within one single vacuum chamber assembly.

In this work, new experiments are presented starting with epitaxially grown, nearly single-crystalline films on insulating substrates as well as on low-conductivity silicon substrates. To obtain a comparability with former works, non-epitaxial films have been characterized as well under UHV conditions to merge the new results and the formerly presented results into a overall picture of the system.

In the case of epitaxially grown films, a metallic behaviour was observed all over the examined thickness range from 8 nm to 80 nm. In contradiction to that, in the case of non-epitaxially grown films, a semiconducting behaviour was observed on the substrates NaCl and quartz as well all over the complete examined thickness range from 8 nm to 80 nm. Only in the case of non-epitaxial films on a NaCl substrate, a transition was observed from a semiconducting film at 25 nm thickness to an metallic film at a thickness of 40 nm.

All the observations can be explained by a morphology - dependence of the electrical properties instead of a thickness - dependence: A possible model image is a bismuth crystal that develops semiconducting properties below a certain threshold thickness, but due to a strong coupling between band structures of surface and volume, the existence of a metallic surface state induces metallic behaviour in the bulk even for very thin films.

Kapitel 1

Zentrale Fragestellung

Wismut - dieses den meisten Menschen sicherlich kaum bekannte Element hat möglicherweise eine Besonderheit zu bieten: Es könnte sich vom Halbmetall in einen Halbleiter verwandeln, wenn man Schichten unterhalb einer noch genauer zu bestimmenden Dicke im Bereich von einigen zehn Nanometern präpariert. Diese Frage steht im Mittelpunkt dieser Arbeit, welche den Weg zu nahezu perfekten, aber auch kontrolliert nicht perfekten Wismutfilmen auf verschiedenen Substraten und deren elektrische Charakterisierung beschreibt. Um diesen Weg zu gehen, waren umfangreiche experimentelle Aufbauten erforderlich, die es ermöglichen, derartige Filme auf verschiedenen Substraten zu erzeugen, zu bearbeiten, und schließlich zu vermessen.

Zu Beginn der Arbeit wird in Kapitel 1 zunächst ein Überblick über den bestehenden Wissensstand gegeben, der es ermöglicht, die präsentierten Ergebnisse einzuordnen.

Über die erforderlichen experimentellen Aufbauten, deren Konzeption und Konstruktion, sowie über die durchgeführten Messungen, welche die Eignung der Anlage für die erforderlichen Experimente nachweisen, berichtet Kapitel 2 dieser Arbeit. Kapitel 3 stellt anschließend die wichtigsten verwendeten experimentellen Methoden und deren physikalischen Hintergrund dar. Die Kapitel 4 und 5 befassen sich anschließend mit dem Filmwachstum selbst. Es wird beschrieben, wie auf Silizium (111) und Natriumchlorid (100) als Substrat nahezu einkristalline Wismutfilme mit bisher auf diesen Oberflächen unerreichter Qualität produziert werden können und welche morphologischen Eigenschaften diese haben.

Kapitel 6 zeigt die unter UHV - Bedingungen untersuchten elektrischen Eigenschaften der präparierten Filme und ordnet diese mit ergänzenden Experimen-

ten auf nicht epitaktischen, polykristallinen Filmen, sowie Filmen, die der Luft ausgesetzt waren, in den Kontext der anderen zu dieser Fragestellung publizierten Arbeiten ein. In Kapitel 7 erfolgt schließlich eine einordnende Diskussion der Beobachtungen und Resultate, bevor Kapitel 8 einen Ausblick auf mögliche Erweiterungen der verwendeten Präparationsmethoden gibt.

1.1 Wismut

Wismut, auch Bismut genannt, ein Element der 5. Hauptgruppe und das 83. Element des Periodensystems, ist ein silbrig glänzendes Halbmetall mit einer Reihe von bemerkenswerten Eigenschaften:

Wismut ist ein Schwermetall mit einer Dichte von $9,78 \text{ g/cm}^3$ und einer Atommasse von 209 u. Es hat mit $271 \text{ }^\circ\text{C}$ einen im Vergleich zu vielen anderen Metallen und Halbmetallen niedrigen Schmelzpunkt. In Legierungen mit anderen Metallen werden zum Teil Schmelzpunkte unter $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. So hat beispielsweise die Legierung, die als Woodsches Metall bezeichnet wird, und die neben Cadmium, Zinn und Blei auch 50 % Wismut enthält, einen Schmelzpunkt von nur etwa $75 \text{ }^\circ\text{C}$ und ist daher in heißem Wasser problemlos schmelzbar. Diese Eigenschaft des Wismuts begründet auch seine zunehmende Verwendung als Ersatz für das giftige und höchst umweltschädliche Blei in Elektronikloten. Im Gegensatz zu vielen anderen Schwermetallen ist die Toxizität von Wismut sehr gering, was zu einem großen Teil auch an der sehr geringen Resorbierbarkeit im menschlichen Organismus liegt.

Im Jahre 2003 wurde publiziert, dass Wismut nicht stabil ist, sondern eine extrem geringe Radioaktivität aufweist. Die spezifische Radioaktivität liegt bei $0,0033 \text{ Bq/kg}$, was einer Halbwertszeit von über 10^{19} Jahren entspricht [6]. Im Vergleich dazu liegt die durchschnittliche, aus natürlichen Quellen stammende Radioaktivität des menschlichen Körpers in der Größenordnung von 100 Bq/kg [7].

Weitere Verwendung findet metallisches Wismut z.B. als Legierungszusatz zu Stählen. Wismutverbindungen werden außerdem beispielsweise als Pigmente, in der Medizin oder auch in wiederbeschreibbaren optischen Datenträgern wie CD-RW oder DVD-RW genutzt. Dort nutzt man die Änderung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Geschwindigkeit aus, mit der ein laserinduzierter Phasenübergang beim Schreiben des Datenträgers auftritt.

Für die Namensherkunft existieren verschiedene Theorien: Zum einen wird das altgriechische *psimýthion*, welches als “Bleiweiß” übersetzt werden kann als Ursprung des Namens genannt. Andere Quellen erklären den Namen durch das lateinische “bismutum” oder das altdeutsche “Wisemat”, welche beide mit “weiße Masse” übersetzt werden können.

Wismut hat mit 120 K eine sehr niedrige Debye-Temperatur [8]. Daher tritt der Debye-Waller-Effekt bereits bei kleinen Temperaturänderungen im Bereich

niedriger Temperaturen stark in Erscheinung. Aus diesem Grund sind Wismutfilme ein ideales Modellsystem in Fällen, bei denen Temperaturmessungen mittels (oft zeitabhängiger) Röntgen- oder Elektronenbeugung durchgeführt werden. Messungen dieser Art sind in den letzten Jahren verstärkt zur Untersuchung von Wärmetransportphänomenen auf der Nanoskala [9, 10] durchgeführt worden.

Wismut ist ein Halbmetall mit einer nur extrem geringen Überlappung von Valenzband und Leitungsband im Bereich von 30 - 50 meV. Die Kombination aus einer hohen Beweglichkeit von Elektronen und Löchern als Ladungsträger [11] in Verbindung mit einer geringen Ladungsträgerdichte resultiert in einer im Vergleich zu vielen anderen Metallen geringen elektrischen Leitfähigkeit [12, 13]. Auf Grund der geringen Ladungsträgerdichte ist die Fermi-Wellenlänge in Wismut mit 30 nm außergewöhnlich groß [14]. Daher wurden bereits früh Überlegungen angestellt, dass bei Abmessungen auf dieser Längenskala, wie sie in Form von dünnen Schichten leicht erreicht werden können, besondere Veränderungen der elektronischen Bandstruktur, insbesondere ein Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter auftreten können.

Von allen Metallen und Halbmetallen zeigt Wismut als Folge der hohen Beweglichkeit der Ladungsträger und der geringen Ladungsträgerdichte den stärksten Hall-Effekt [15] und den stärksten Diamagnetismus.

Wismutverbindungen mit anderen schweren Elementen wie beispielsweise Te, Sb [16, 17] sind einige der interessantesten Materialien in der Klasse der topologischen Isolatoren [18–20]. Einkristalline, möglichst glatte Wismutfilme könnten daher erheblich an Bedeutung gewinnen als Substrat für das Wachstum dünner Schichten derartiger Verbindungen, oder selbst unter bestimmten Bedingungen [21] als topologische Isolatoren, da die Volumenleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen und dünnen Schichten erheblich reduziert ist [22, 23].

1.2 Die Kristallstruktur von Wismut

Wismut kristallisiert in der auch als Arsenstruktur bezeichneten, in Abb. 1.1 gezeigten rhomboedrischen A7-Kristallstruktur. Diese Struktur besteht aus einer gestreckten kubischen Einheitszelle mit einer zweiatomigen Basis. Auf diese Weise erhält jedes Atom im Gitter drei nächste Nachbarn, zu denen es eine kovalente Bindung eingeht. Diese Bindungen zu den Nachbaratomen entsprechen zugleich den Gittervektoren einer rhomboedrischen Einheitszelle. Alle drei Gittervektoren haben dabei die gleiche Länge von $4,72 \text{ \AA}$. Die Kristallstruktur weist gegenüber einem einfachen kubischen Gitter eine Peierls-Verzerrung auf. Diese Verzerrung äußert sich morphologisch durch eine Struktur, welche ausgehend von einer entlang der Raumdiagonale verzerrten, rhomboedrischen Einheitszelle mit einer zweiatomigen Basis beschrieben wird. Durch diese Verzerrung verringert sich der Winkel zwischen zwei Basisvektoren von 60° , wie er für eine unverzerrte Einheitszelle zu erwarten wäre im Fall von Wismut geringfügig auf $57,53^\circ$.

Im reziproken Raum führt eine solche Vergrößerung des Gitters zu einer Verkleinerung der 1. Brillouin-Zone. Folge dieser Verkleinerung ist eine Rückfaltung der Bänder am Zonenrand, wodurch sich am Zonenrand eine Bandlücke öffnet. In derartigen Fällen ist es beispielsweise möglich, dass ein vormals nicht vollständig gefülltes Band einen Übergang in ein voll besetztes Band sowie ein leeres oder teilbesetztes Band erlebt. Mit diesem Übergang ist eine Absenkung der Energie im elektronischen System verbunden, welche den energetischen Aufwand für die Verzerrung der Einheitszelle im Fall von Wismut überkompensiert und somit den verzerrten Zustand hervorruft.

Abb. 1.1 und Abb. 1.2 zeigen die Gitterstruktur des Wismuts.

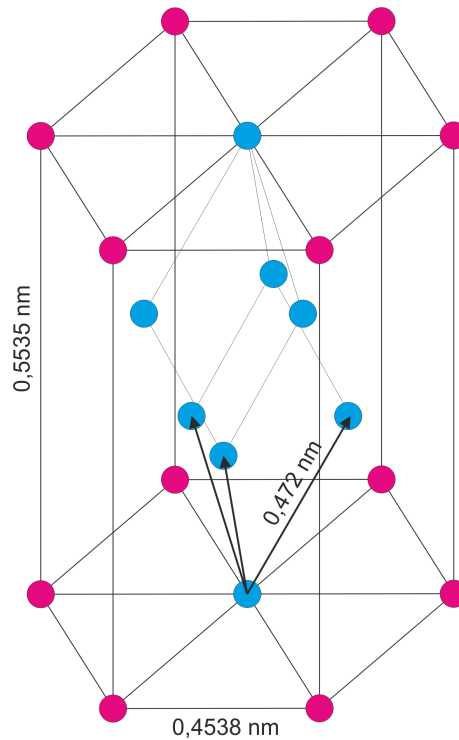


Abbildung 1.1: Die rhomboedrische (blau) und die hexagonale (rot) Einheitszelle von Wismut

In verschiedenen Veröffentlichungen wird auch anstatt der rhomboedrischen Nomenklatur eine hexagonale Einheitszelle zur Beschreibung herangezogen, doch überwiegt in der Literatur bei weitem die Verwendung der rhomboedrischen Einheitszelle. In dieser Arbeit wird für die Beschreibung von Wismut und Wismutoberflächen ausschließlich die rhomboedrische Nomenklatur verwendet.

Auf nahezu allen bisher untersuchten Substraten wächst Wismut in der bedingt durch die Minimierung der Oberflächenenergie erheblich vorteilhaften (111) - Orientierung. In dieser Orientierung besteht der Kristall aus Bilagen mit einem Schichtabstand von $3,94 \text{ \AA}$ [24, 25].

Terminiert ist dieser Kristall von einer kovalent gebundenen Bilage, deren Bindungen vollständig abgesättigt sind. Diese vollständige Absättigung trägt signifikant zur geringen Oberflächenenergie der (111) - Fläche bei.

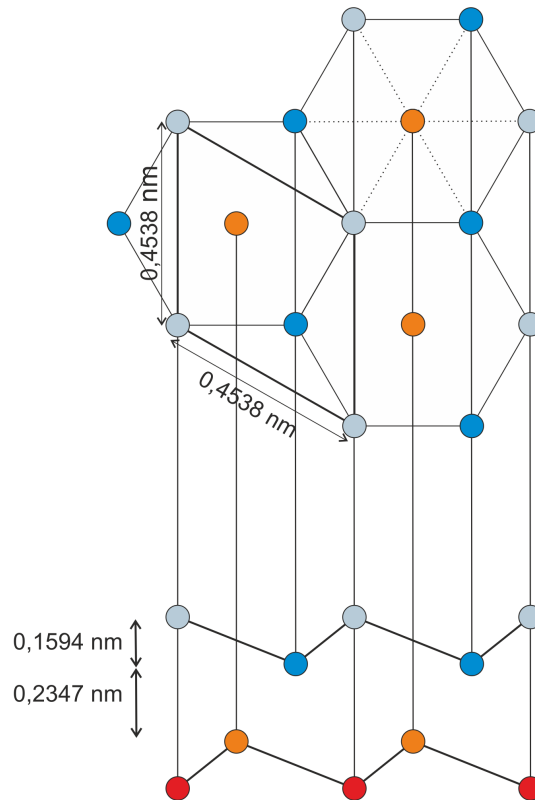


Abbildung 1.2: **Die (111) - Oberfläche von Wismut:** Oben: Blick senkrecht auf die Oberfläche. Die Atome der 4. Lage sind in dieser Darstellung von den obersten verdeckt und daher nicht sichtbar. Darunter: Der Blick parallel zur Oberfläche.

Das Oberflächengitter der (111) - Oberfläche kann wiederum als hexagonal oder rhomboedrisch beschrieben werden, mit einer Oberflächengitterkonstanten von $4,538 \text{ \AA}$, wobei in dieser Arbeit auch hier ausschließlich die rhomboedrische Nomenklatur verwendet wird.

1.3 Elektronische Struktur und Oberflächenzustand

Wismut ist ein typisches Beispiel für ein Halbmetall. Diese Klasse von Elementen ist dadurch definiert, dass elektronische Bänder wie bei Metallen das Fermi-Niveau schneiden. Im Gegensatz zu Metallen ist allerdings die Zustandsdichte deutlich geringer. Bedingt durch diese geringe Zustandsdichte kommt es nicht zu einer metallischen Bindung des Bi-Kristalls. Statt dessen sind die Atome im bereits beschriebenen Kristallgitter kovalent an ihre Nachbarn gebunden.

Die Valenzelektronen von Wismut, haben die Konfiguration s^2p^3 plus komplett gefüllten d- und f- Schalen. Der metallische Charakter kommt dabei durch den Überlapp des dritten und vierten p-Bandes zustande, welcher im Fall von Wismut zusätzlich durch die Spin-Bahn – Wechselwirkung beeinflusst ist. Daher kommt es nur zu einem kleinen Überlapp in der Größenordnung von 30 - 50 meV. Bereits 2001 veröffentlichten Ast und Höchst erste Ergebnisse zur Abbildung der Bandstruktur von Wismut mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie [12,13]. In der Nähe des Gamma-Punktes bildet die Fermi-Fläche ein auffälliges Hexagon. Hirahara et al. erweiterten 2007 den Bereich, der mittels PES untersucht wurde und publizierten neben der Existenz des elektronenartigen Hexagons die beobachtete Existenz von sechs Taschen für Löcher [14]

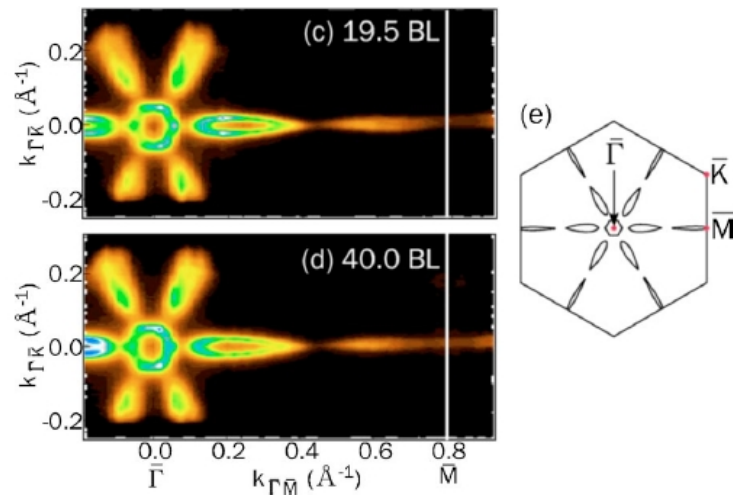


Abbildung 1.3: **Fermi-Fläche** zweier verschieden dicker **Bi-Filmen** abgebildet mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie. Abbildung entnommen aus [26].

Takayama et al. berichteten 2012 über die Beobachtung einer Überlagerung von Rashba-Aufspaltungen an der Oberfläche mit Aufspaltungen, die an der Grenzfläche zum Si (111) – Substrat entstehen. Da aus Symmetriegründen die Ausrichtung der Spins an der Grenzfläche zum Substrat dem an der Oberfläche entgegengesetzt ist, kommt es für sehr dünne Filme im Bereich von etwa 20 BL und darunter zu einer signifikanten Umkehr der Spinpolarisation an der Oberfläche [27]. 2015 veröffentlichten Hirahara et al. Abbildungen der Fermi-Fläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke, die kleine Variationen der Größe der Taschen mit der Filmdicke zeigen. Für eine größtmögliche Übereinstimmung zwischen theoretischer und gemessener Bandstruktur folgern die Autoren eine metallische Charakteristik für den Oberflächenzustand. Im Fall dünner Schichten mit einer Schichtdicke von 30 BL = 12 nm und darüber, schließen sie weiterhin auf eine metallische Charakteristik auch für das Volumen [28].

Die Leitfähigkeit dünner Wismutfilme ist durch einen, je nach Temperatur und Filmdicke signifikanten bis dominanten Anteil des Oberflächenzustands charakterisiert. Ast und Höchst beobachteten als erste an der Oberfläche von Bi (111) eine Ladungsträgerdichte von $1,1 \cdot 10^{13}$ Elektronen pro Quadratcentimeter [12, 13]. Im Vergleich dazu liegt die Ladungsträgerdichte im Volumen bei nur $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und ist damit 5 Größenordnungen kleiner als für typische Metalle wie beispielsweise Kupfer oder Aluminium. Über einen dünnen Film von einigen zehn nm Dicke projiziert ergibt dieses im Volumen Ladungsträgerkonzentrationen, welche um mehrere Größenordnungen unter denen im Oberflächenzustand liegen [29]. Beispielsweise liegt bei 10 nm Schichtdicke und einer Ladungsträgerdichte im Volumen von $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ die projizierte Ladungsträgerdichte bei $n_{\square} = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, was erheblich unter $n_{2D} = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ liegt und die Dominanz des Oberflächenzustands eindrucksvoll verdeutlicht.

Der Oberflächenzustand [23] zeigt durch eine Spin-Orbit-Wechselwirkung an der Oberfläche eine starke Rashba-artige Aufspaltung [30] in der Bandstruktur. Diese ist in der aus [4] entnommenen Abbildung 1.4 deutlich erkennbar.

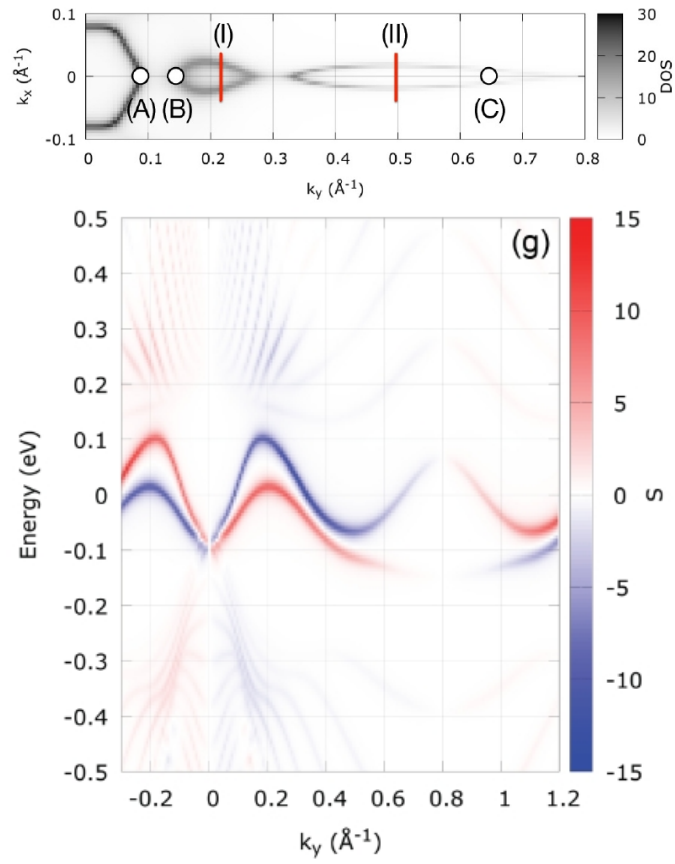


Abbildung 1.4: **Spinaufspaltung der Bandstruktur:** Die tight-binding Berechnung von Saito et al. zeigt oben die Abbildung der Fermi-Fläche sowie unten als Schnitt bei $k_x = 0$ die Rashba-artige Spinaufspaltung. Entnommen aus [4].

Das Ergebnis ist eine Oberflächen-Bandstruktur mit einer hexagonalen Elektronentasche um den $\bar{\Gamma}$ - Punkt sowie eine sechszählige Tasche für Löcher [12]. Diese Zustände wurden von Hirahara et al. theoretisch als spinaufgespalten vorhergesagt [14], was von der gleichen Arbeitsgruppe um Hasegawa 2007 [26] und 2008 [31] auch durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie experimentell bestätigt wurde, wobei eine Reihe von Quantentopfzuständen in der Bandstruktur dünner Wismutfilme experimentell und theoretisch nachgewiesen wurden. Keiner dieser Quantentopfzustände berührt dabei die Fermi-Fläche. 2015 veröffentlichten Saito et al. theoretische Berechnungen zur Bandstruktur von dünnen Wismutfilmen, welche die gemessenen Bandstrukturen reproduzieren konnten [4]. Abb. 1.4 zeigt oben die Fermi-Fläche, welche dem Experiment wie es in Abb. 1.8 gezeigt wurde entspricht. Einen Schnitt durch die Linie (A) - (B) - (C) zeigt der untere Teil der Abbildung 1.4. Deutlich wird hier die Spinaufspaltung der Bänder durch die Spin-Bahn-Kopplung.

Die Folge der Spinsignatur des Rashba-aufgespaltenen Oberflächenzustandes ist, dass es zu einer erheblichen Reduzierung von Elektronenstreuprozessen kommt, da als notwendige Bedingung für eine Streuung ein Spin-Flip erforderlich ist. Konsequenz daraus ist in Kombination mit der im Vergleich zum Volumen hohen Ladungsträgerdichte die beobachtete hohe Leitfähigkeit im Oberflächenzustand. Auf diese wird im nächsten Unterkapitel während der Diskussion der aktuellen experimentellen Befunde noch detaillierter eingegangen.

Wismutbasierte topologische Isolatoren

Wismutverbindungen wie beispielsweise Bi_2Se_3 , Bi_2Te_2Se oder $Bi_{0,875}Sb_{0,125}$ gehören zur Materialklasse der topologischen Isolatoren [17]. Diese Materialklasse zeichnet sich durch einen topologisch geschützten, leitfähigen Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustand aus, während das Volumenmaterial isolierend ist [18–20]. Demgegenüber ist für einkristallines, Wismut sowohl als Volumenkristall als auch als dünne Schicht der Oberflächenzustand empfindlich gegenüber Einflüssen durch Adsorbate, Oxidation etc. Bi hat also Ähnlichkeit mit topologischen Isolatoren und kann für die Klärung vieler Fragestellungen als Modellsystem dienen. Unter Verspannung kann dabei, wie in [21] berichtet, auch reines Wismut Eigenschaften topologischer Isolatoren annehmen.

1.4 Die elektrischen Eigenschaften von Wismut und dünnen Wismutschichten

Eine der interessantesten und mehr als 40 Jahre nach der ersten Publikation zu dem Thema immer noch umstrittensten Eigenschaften von Wismut ist der mögliche Übergang vom (Halb-) Metall zum Halbleiter in dünnen Schichten unterhalb einer Schichtdicke von 20 nm bis 30 nm. So berichten Lutsikii et al im Jahre 1965 bereits von der theoretischen Vorhersage einer Symmetriebrechung der Wellenfunktion in der als senkrecht auf der Oberfläche stehend definierten z-Richtung und infolge dessen eines Überganges vom Metall zum Halbleiter bei einer Schichtdicke im oben genannten Bereich [1]. Seit diesem Zeitpunkt sind verschiedene, im folgenden diskutierte Publikationen erschienen, welche dieses Verhalten thematisieren und Resultate vorstellen, die mit verschiedenen experimentellen Techniken an unterschiedlichen Systemen entstanden sind.

1.4.1 Theoretische Betrachtungen

Die grundlegenden Arbeiten von Fuchs [32] und Sondheimer [33] zu den elektrischen Eigenschaften dünner Schichten waren der Ausgangspunkt für Kumar [34] et al., die elektrischen Eigenschaften dünner, polykristalliner Wismutfilme theoretisch zu betrachten. Aus diesem Grund wird zunächst die Theorie von Fuchs und Sondheimer kurz zusammengefasst vorgestellt:

Theorie von Fuchs und Sondheimer

Ausgehend von der einfachen Theorie, die Leitung von Elektronen im Metall durch freie Elektronen zu beschreiben, welche mit den feststehenden Streuzentren sowie mit Phononen stoßen und vom elektrischen Feld beschleunigt werden [35], kann die Beschreibung des elektrischen Widerstandes schrittweise erweitert werden:

In einem ersten Schritt wird hierfür das Verhalten dieser Streuzentren genauer beschrieben. Bei tiefen Temperaturen handelt es sich meist um feststehende Streuzentren wie Fremdatome oder Gitterfehler. Hin zu höheren Temperaturen wandelt sich dieses Bild und die Streuung der sich durch den Festkörper bewegenden Ladungsträger an Phononen gewinnt zunehmend die Oberhand. Auf diese Weise kann das einfache Modell bereits die Zunahme des Widerstandes in Metallen mit zunehmender Temperatur erklären. Eine weitere, immer noch

quasiklassische Verfeinerung des Modells erweitert dieses darauf, dass nur Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie an diesen Prozessen teilnehmen. Auf diese Weise kann nun nach Boltzmann wie in [36] beschrieben ein Ausdruck für den spezifischen Widerstand angegeben werden:

$$\rho = \frac{m_e \cdot v_F}{n \cdot e^2 \cdot \lambda_e}$$

Hierbei sind:

m_e : effektive Elektronenmasse, v_F : Fermi-Geschwindigkeit, n : Ladungsträgerdichte, e : Elementarladung, λ_e : mittlere freie Weglänge der Elektronen. Bei tiefen Temperaturen kann die freie Weglänge bedingt durch die geringe Anzahl der streuenden Phononen als der Abstand zwischen zwei Störstellen angesehen werden. Eine Abschätzung dieses Abstandes ist in grober Näherung durch den typischen Abstand von zwei aufeinanderfolgenden Korngrenzen möglich, was den Abmessungen der Kristallite entspricht.

Im Übergang vom dreidimensional ausgedehnten Festkörper zum dünnen Film ist zusätzlich der Einfluss der Grenzfläche zum Substrat und der Oberfläche zu berücksichtigen. Die Theorie beschreibt die Streuung von Ladungsträgern an dieser Fläche und unterscheidet dabei eine „spiegelnde“, den Impuls in Bewegungsrichtung erhaltende Vorwärtsstreuung in Analogie zur Totalreflexion in einer Glasfaser von einer zufälligen Streuung, welche nicht impulserhaltend ist und somit zur Einschränkung der freien Weglänge führt. Somit liefert diese Theorie einen Ausdruck für die Änderung des spezifischen Widerstandes einer dünnen Schicht verglichen mit dem spezifischen Widerstand des ausgedehnten Materials. Beschrieben werden kann das durch ein Verhältnis $\frac{\rho_{Film}}{\rho_{FK}}$

$$\frac{\rho_{Film}}{\rho_{FK}} = 1 + \frac{3\lambda_e}{8d}$$

wobei d die Schichtdicke des betrachteten Filmes ist [32,33]. Zu erkennen ist an dieser Gleichung bereits, dass der spezifische Widerstand eines dünnen Filmes immer größer ist, als der des idealen, unendlich ausgedehnten Kristalls, da es sich sowohl bei der freien Weglänge als auch bei der Schichtdicke um Größen handelt, die nicht negativ werden können, womit der zu eins addierte Bruch stets positiv bleibt.

Anwendung auf den dünnen Wismutfilm

Kumar et al. wendeten diese Theorie im Jahre 1990 auf den Sonderfall dünner, polykristalliner Wismutfilme an [37]. Hierzu erweiterten sie die Vorstellung um die Berücksichtigung von Korngrenzen im Rahmen der Theorie von Pichard et al. [38]. Diese Theorie beschreibt dreidimensionale Korngrenzen in Analogie zur Fuchs-Sondheimer-Theorie ebenfalls mit einer Wahrscheinlichkeit t dafür, dass die Korngrenze von den Elektronen unbeeinflusst durchquert wird. Entsprechend wird das Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit $(1 - t)$ diffus gestreut und trägt in diesem Fall nicht zum Strom bei. Kumar et al. definieren daher einen Korngrenzenparameter v , der den Einfluss der Korngrenzen auf die mittlere freie Weglänge beschreibt:

$$v = \frac{n}{\lambda_e} \left(\ln \frac{1}{t} \right)^{-1}$$

In der gleichen Weise beschreiben Kumar et al. die im vorherigen Abschnitt eingeführte Streuung an der Oberfläche des Filmes durch einen Oberflächenparameter μ :

$$\mu = \frac{d}{\lambda_e} \left(\ln \frac{1}{p} \right)^{-1}$$

wobei p die Wahrscheinlichkeit für die im vorherigen Abschnitt genannte impulsershaltende Streuung an der Oberfläche ist. Zusammen mit einer isotropen Hintergrundstreuung, die mit der freien Weglänge im idealen Kristall korreliert ist, ergibt sich schließlich ein Gesamtausdruck für die Leitfähigkeit σ_F eines dünnen Wismutfilmes verglichen mit der Leitfähigkeit σ eines idealen Einkristalls:

$$\frac{\sigma_F}{\sigma} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{b} \left[a - \frac{1}{2} + (1 - a^2) \ln (1 + a^{-1}) \right]$$

mit $b = \mu^{-1} + v^{-1} \left(1 - \frac{4}{\pi} \right)$ und $a = \left(1 + \frac{16}{\pi^2} v^{-1} \right) b^{-1}$

1.4.2 Experimentelle Befunde

Beginnend mit den Arbeiten von Garcia [39], der im Jahre 1972 polykristalline Wismutfilme im Bereich von 20 nm bis 140 nm Schichtdicke auf einem Glimmer-substrat präpariert und elektrisch untersucht hat, bis in die heutige Zeit sind die elektrischen Eigenschaften dünner Wismutfilme Gegenstand der Forschung. So konnten bereits 1990 Kumar et al. [34, 37] einen negativen Temperaturkoeffizienten bei dünnen, im Hochvakuum (10^{-5} mbar) aufgedampften polykristallinen Wismutfilmen auf einem Glassubstrat nachweisen, und auf diese Weise erste Hinweise auf ein mögliches, halbleitendes Verhalten liefern. Allerdings beobachten sie im untersuchten Schichtdickenbereich von 4,5 nm bis 21 nm keine Umkehr hin zu einem positiven Temperaturkoeffizienten, sondern eine weitgehende Konstanz dieses Koeffizienten. Weiterhin beobachteten sie mittels Rasterelektronenmikroskopie ex situ eine Zunahme der Größe der Kristallite mit zunehmender Schichtdicke.

Im Jahr 1993 veröffentlichten Hoffman et al. Messungen an Wismutfilmen im Bereich von 20 nm bis 50 nm Schichtdicke auf einem CdTe - Substrat [3]. In dieser Veröffentlichung berichteten sie, durch Messungen des spezifischen Widerstandes und des Hallkoeffizienten beobachtet zu haben, dass die freie Weglänge in dünnen Schichten mit der Schichtdicke d skaliert und dass die Beweglichkeit der Löcher als Majoritätsladungsträger proportional zu $1/d$ skaliert. Aus der Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration sowie der Mobilität der Ladungsträger in Abhängigkeit von Schichtdicke und Temperatur folgerten sie die Bestätigung des Übergangs vom Halbleiter zum Halbmetall im Schichtdickenbereich von 20 nm bis 30 nm. Allerdings wurden die Schlüsse aus den publizierten Messungen von H.T. Chu in [40] angezweifelt, der die zur Verfügung stehenden Daten als für eine fundierte Aussage für nicht ausreichend erachtete.

Ebenfalls auf einem Glimmersubstrat führten Rogacheva et al. im Jahr 2008 die in Abb. 1.5 gezeigten Messungen der Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten von dünnen Wismutschichten durch, welche eine drastische Änderung des Hallkoeffizienten zwischen den Messungen bei 35 nm und denen bei 90 nm Schichtdicke zeigen [41].

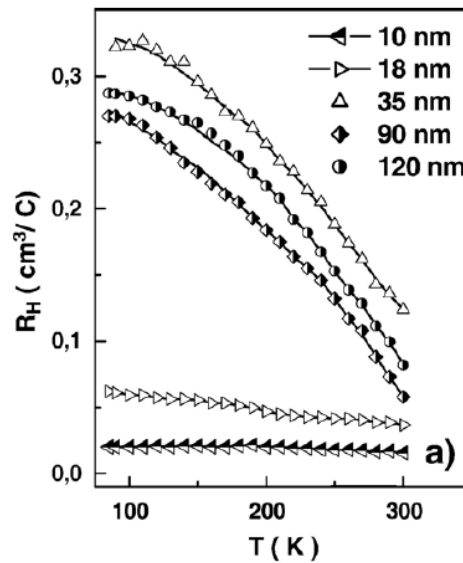


Abbildung 1.5: **Hallkonstante dünner, polykristalliner Wismutfilme** in Abhängigkeit von Schichtdicke und Temperatur. Abbildung entnommen aus [41].

Bei allen diesen Publikationen ist anzumerken, dass diese Messungen nicht unter kontrollierten UHV-Bedingungen stattfanden. Statt dessen wurden in allen genannten Publikationen die Filme maximal im Hochvakuum präpariert und weiterhin handelt es sich in allen bisher beschriebenen Fällen um nicht epitaktisch gewachsene, folglich hochgradig polykristalline Filme.

Rosenbaum et al. führten erstmals im Jahr 2004 vergleichende Messungen an epitaktischen und nicht-epitaktischen Wismutfilmen aus [42], bei denen sie deutliche Hinweise auf gravierende Unterschiede zwischen den Filmen beobachteten: Im Fall von nicht-epitaktischen Filmen beobachteten sie ein Verhalten, entsprechend dem in den vorher genannten Publikationen beschriebenen. Im Fall der epitaktisch auf Silizium gewachsenen Filme beobachteten die beteiligten Wissenschaftler hingegen einen um einen Faktor bis zu 5 niedrigeren spezifischen Widerstand. Allerdings fanden die Messungen von Rosenbaum et al. an einem über 300 nm dicken Film statt, so dass diese Messungen nur als Anhaltspunkt dafür zu werten sind, dass im Fall von epitaktisch gewachsenen Filmen möglicherweise gänzlich andere Eigenschaften zu erwarten sind. Weiterhin zu erwähnen sind die Arbeiten von Wu, dem es 2008 gelungen ist, wohlorientierte (110) - orientierte Wismutfilme mittels laserunterstützter Deposition bei tiefen Temperaturen auf Glassubstraten zu erzeugen. An diesen Filmen konnte er keinerlei Hinweise

auf einen Übergang zu einem halbleitenden Verhalten bei dünnen Schichtdicken beobachten [5].

Mehrere Arbeitsgruppen haben in den vergangenen Jahren durch Leitfähigkeitsmessungen an präparierten Bi - Filmen sowie während der Filmpräparation den Oberflächenzustand elektrisch charakterisiert [31, 43–46].

Der elektrische Transport durch den Oberflächenzustand lässt sich direkt beobachten, indem, wie von Jnawali publiziert [23, 47], sowohl während des Filmwachstums, als auch in einzeln nacheinander nach dem gleichen Rezept mit variiert Dicke präparierten Filmen, der elektrische Widerstand des Films gemessen wird.

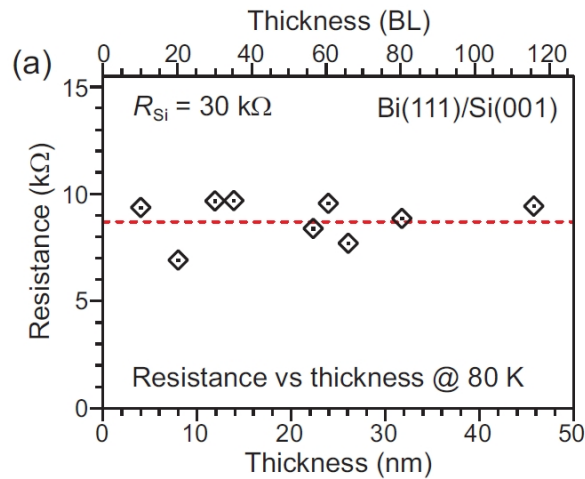


Abbildung 1.6: **Spezifischer Widerstand von dünnen Wismutfilmen** bei $T = 80 \text{ K}$. Zu erkennen ist die Konstanz des Widerstands bei erheblicher Variation der Schichtdicke, was darauf schließen lässt, dass ausschließlich der Oberflächenzustand zur Leitfähigkeit beiträgt. Abbildung entnommen aus [23]

Dieser wurde von Jnawali, wie in Abb 1.6 gezeigt, bei einer Temperatur von 80 K als unabhängig von der Schichtdicke beschrieben, was darauf hinweist, dass das Volumen des Films unter den Bedingungen des Experiments nicht zum Ladungsträgertransport beiträgt. Ausschließlich im Oberflächenzustand werden somit Ladungsträger transportiert.

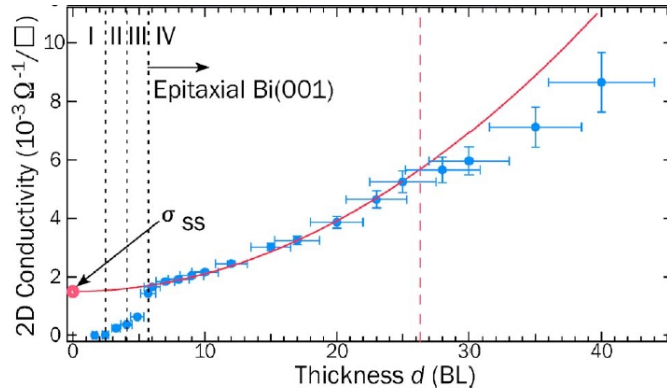


Abbildung 1.7: **Schichtdickenabhängigkeit des Flächenwiderstands** von dünnen Wismutfilmen gemessen bei $T = 300$ K. Erkennbar ist der durch einen Fuchs-Sondheimer-Fit bestimmte Anteil des Oberflächenzustands, während bei 300K das Volumen, anders als von Jnawali bei 80 K gemessen, zur Leitfähigkeit signifikant beiträgt. Abbildung entnommen aus [44].

Gleiches gilt für die Ergebnisse von Hirahara et al., die neben einem durch die Theorie von Fuchs und Sondheimer bestimmten parabolischen Anstieg der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke einen konstanten Anteil an der Leitfähigkeit gemessen haben, welcher durch den Oberflächenzustand bestimmt ist. Im Gegensatz zu den bei tieferen Temperaturen gemessenen extrem geringen Volumenleitfähigkeiten von Jnawali et al. sind hier die größeren Ladungsträgerdichten bei $T = 300$ K dafür verantwortlich, dass der Volumenanteil, wie in Abb. 1.7 zu erkennen ist, auch bei dünnen Filmen nicht verschwindet.

Darüber hinaus berichten Lükermann et al. von einer Zunahme der Leitfähigkeit dünner Wismutfilme auf Si (111) durch Tempern des Films [48], bei 200 K was darauf hinweist, dass durch eine Optimierung der kristallinen Ordnung der Ladungsträgertransport signifikant verbessert werden kann. Darüber hinaus präsentiert er bei verschiedenen Schichtdicken gemessene $G(T)$ – Kurven, welche auch im Bereich bis zu $7,5 \text{ BL} = 3 \text{ nm}$ einen monoton steigenden Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Schichtdicke zeigen.

Durch die gezielte Einflussnahme auf die Morphologie [49–51] der Oberfläche und durch das Einbringen von Fremdatomen [52] ist es mittlerweile gelungen, den Oberflächenzustand gezielt zu manipulieren. Der Einfluss von einzelnen Bi-Atomen erwies sich dabei als gering. Einzelne, gezielt aufgebrachte Bi-Atome zeigten einen Streuquerschnitt, der signifikant kleiner war als die Ausmaße der aufgebrachten Atome [49]. Ursache ist hier die Spin-Impuls-Kopplung, welche einen Spinflip für eine erfolgreiche Streuung erforderlich macht.

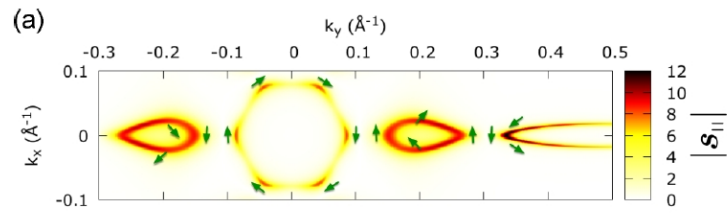


Abbildung 1.8: **Spinausrichtung auf der Fermi-Fläche.** Die grünen Pfeile zeigen die Richtung von $S_{||}$ für ausgewählte Punkte der Fermi-Fläche an. Abbildung entnommen aus [4].

Abb. 1.8 zeigt für einige beispielhafte Punkte der Fermi-Fläche von Bi (111) die von Saito et al. berechnete Ausrichtung von $S_{||}$ [4] und verdeutlicht daher die Erfordernis eines Spinflips als notwendige Bedingung für einen Streuprozess im Oberflächenzustand. Die mittlere freie Weglänge kann durch diese Unterdrückung von Streuprozessen die Größenordnung von Millimetern erreichen [53]. Bei einer Steigerung der Bedeckung der glatten Oberfläche mit adsorbiertem Bi kam es durch das Hinzufügen einer großen Zahl von Streuzentren zur Absenkung der Leitfähigkeit. Bei Erhöhung der Anzahl der Streuzentren bis hin zu einer Bedeckung von 0,5 BL kam es zu einer Absenkung der Leitfähigkeit um im Maximum 15 %, bis danach bei einem beginnenden Schließen der aufgebrauchten Lage die Zahl der Streuzentren wieder abnahm und die Leitfähigkeit wieder zunahm [48]. Dieser Effekt wurde von Lükermann sogar komplementär zur Schichtdickenoszillation im LEED erfolgreich zur Kalibration der aufgedampften Wismutmenge verwendet.

Gezielte Dotierungen der oberflächennahen Bereiche mittels geringster Mengen an Fremdatomen mit großem magnetischem Moment wie beispielsweise Fe und Co [48, 50, 51, 54–56] führten durch eine Brechung der Zeitumkehrsymmetrie zu einer Öffnung von zusätzlichen Streukanälen und damit zu einer erheblichen Abnahme der Oberflächenleitfähigkeit. Cottin et al. beobachteten mittels Rastertunnelspektroskopie an Stufenkanten sowie in der Umgebung von Punktdefekten an der Oberfläche Oszillationen der elektronischen Zustandsdichte [57]. An Punktdefekten beobachten sie eine starke Anisotropie der lokalen Zustandsdichte und eine dreizählige Symmetrie, welche durch eine Streuung zwischen spinaufgespaltenen elektronischen Zuständen erklärt wird, wobei der Spin während des beobachteten Streuprozesses erhalten bleibt.

Im scheinbaren Widerspruch dazu stehen allerdings die 2008 publizierten Ergebnisse von Wells et al., die an einem massiven Einkristall einen verschwindend

kleinen Beitrag des Oberflächenzustands zur Gesamtleitfähigkeit berichten [58]. In welchem Maße der Oberflächenzustand durch Aufrauung und makroskopische Unzulänglichkeiten der Oberfläche des massiven Kristalls beeinträchtigt war, bleibt hier aber ungeklärt. Darüber hinaus berichten Marcano et al. in [53, 59] von einer signifikanten Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Korngröße auf amorphen Substraten, auf welchen kein epitaktisches Wachstum beobachtet wurde.

Magnetotransport

Die elektronische Struktur dünner Wismutfilme ist wesentlich von der Spin-Bahn-Wechselwirkung geprägt, welche zu Lokalisierungseffekten führen kann, bei denen es zu einer Streuung von Volumenelektronen mit Oberflächenelektronen kommt. Infolge dessen kommt es, wie in Abb. 1.9 von Lükermann et al. [46] exemplarisch gezeigt, zu einer durch externe Magnetfelder beeinflussbaren elektrischen Leitfähigkeit der Filme. Zentrales, in allen Veröffentlichungen auftretendes Merkmal ist ein klassischer, nach einem einfachen Drude-Modell [35] erklärbarer Verlauf der $G(B)$ – Kurve, dem bei kleinen Magnetfeldern in der Größenordnung von weniger als 2 T ein zentraler Peak überlagert ist [46, 48, 60]. Dieser, gegenüber dem Drude-Modell entgegengesetzt gekrümmte Peak, entspricht einer schwachen Antilokalisierung. Diese führt zu einer Ablenkung der Ladungsträger, die letztendlich bereits bei kleinen Magnetfeldern die mittlere Streuzeit verringert. Für größere Magnetfelder sättigt dieser Effekt und es treten mit zunehmender magnetischer Feldstärke B ausschließlich die nicht sättigenden klassischen Effekte auf.

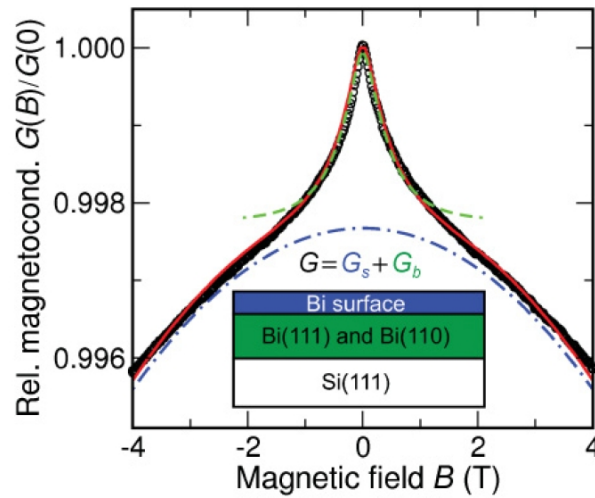


Abbildung 1.9: **Magnetoleitfähigkeit eines 7 BL = 2,8 nm dicken BI-Films** Die Änderung der Leitfähigkeit ist gegen die Stärke des magnetischen Feldes aufgetragen. Der volumengetriebene zentrale Peak und der drude-artige parabolische Verlauf bei großen Feldstärken sind erkennbar. Abbildung entnommen aus [46].

Lükermann berichtet, dass der klassische Anteil ausschließlich vom metallisch leitenden Oberflächenzustand herrührt. Für die Beobachtungen bei kleinen Feldstärken macht er neben einem Anteil der Oberflächenzustände zu einem erheblichen Teil den Beitrag des Volumens an der Leitfähigkeit verantwortlich. Als Beleg dafür brachte er Streuzentren auf die Oberfläche und reduzierte so die Leitfähigkeit im Oberflächenzustand durch Aufdampfen einer halben Monolage Blei bei 10 K bzw. verhinderte die Ausbildung des Oberflächenzustands durch einen Verzicht auf das Tempern des Films nach dem Aufdampfen. Der zu einem großen Anteil volumengetriebene zentrale Peak blieb dabei erhalten, während der vom metallischen Oberflächenzustand dominierte Verlauf der $G(B)$ -Kurve bei größeren Magnetfeldern nicht mehr den charakteristischen Abfall der Leitfähigkeit bei starken Magnetfeldern zeigt. Aitani et al. untersuchten 2014 die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Bereich von 6 bis 20 BL = 2,4 bis 8 nm [60]. Gemäß ihrer Angaben ist die Leitfähigkeit im Bereich bis 6 nm von der Elektron-Elektron-Streuung im Oberflächenzustand dominiert. Die Kopplung zwischen Oberfläche und Volumen sei in Form einer Schichtdickenabhängigkeit des Magnetotransports im Bereich bis 8 nm beobachtbar. Darüber hinaus sei der Volumenanteil dominierend. Liest man beispielsweise in Abb. 5.8 in der Dissertation von D. Lükermann [48] bei einer von allen Kurven abgedeckten

Temperatur von 70 K den Leitwert G ab und trägt diesen gegen die Schichtdicke T auf, so ist erkennbar, dass ein linearer Fit $G(T=0) = 0,5 \text{ mS}$ ergibt. Dieser Fit zeigt, dass oberhalb von $20 \text{ BL} = 8 \text{ nm}$ der Wert auf das Doppelte angestiegen ist. Somit ist eine Konsistenz zu den Beobachtungen von Aitani et al. vollständig gegeben. Marcano et al. berichten in [59], dass bei Messungen an einem auf einer Längenskala von 100 nm polykristallinen Wismutfilm der Magnetotransport durch Streuung an Korngrenzen limitiert sei.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang eine deutliche Annäherung an das ideale System zur Untersuchung des Halbmetall-Halbleiter-Überganges in epitaktischen, (111) - orientierten Bi-Filmen. So wurden erstmals epitaktische Filme auf einem isolierenden Substrat präpariert und in situ unter UHV-Bedingungen charakterisiert. Als Vergleichsmessungen fanden zusätzlich in situ Messungen an epitaktischen Filmen auf sehr hochohmigen ($\rho \leq 9000 \Omega \text{cm}$) Siliziumsubstraten statt, sowie Messungen unter UHV-Bedingungen an polykristallinen Filmen, um die neuen Erkenntnisse zusammen mit den bereits bekannten und publizierten Resultaten zu einem Gesamtbild zu vereinigen.

1.5 Filmwachstum

Gemäß Bauer et al. [61] werden beim Wachstum von dünnen Schichten mittels Epitaxie verschiedene Wachstumsmodi beobachtet:

Vollmer-Weber oder Inselwachstum. Dieser Wachstumsmodus tritt auf, wenn die entstehenden Bindungen innerhalb des Adsorbates stärker sind, als die Bindungen der Adsorbatatome an die Substratoberfläche und gleichzeitig eine ausreichende Mobilität der Adsorbatatome vorliegt, so dass diese auf dem Substrat zur nächsten Insel hin diffundieren können.

Franck-van der Merwe oder Schichtwachstum. ein derartiges Wachstum wird im Wesentlichen dann beobachtet, wenn die Bindung zwischen Substrat und Adsorbat stärker ist, als die Bindung innerhalb des wachsenden Filmes. Begünstigt wird ein derartiges Wachstum durch eine geringe Mobilität der ankommenden Atome auf dem Substrat

Stransky-Krastanow-Wachstum. Dieser Wachstumsmodus ist eine Mischform aus den beiden erstgenannten Wachstumsmodi: Hier wird nach dem Schließen einer Bedeckungslage auf dem Substrat das weitere Wachstum des Films in Form von Inseln beobachtet. Eine mögliche Ursache dafür ist die energetische Vorteilhaftigkeit von 3d-Inseln gegenüber geschlossenen Lagen in Verbindung mit einer hohen Mobilität der Adsorbatatome auf der das Substrat bedeckenden Lage. Weitere mögliche Ursachen sind auf Grund eines nicht vollständig erfüllten epitaktischen Verhältnisses verspannt aufgewachsene Bedeckungslagen, während in den Inseln der Film relaxiert aufwachsen kann.

Kapitel 2

Konstruktion der Vakuumapparatur “MBE II”

Im Rahmen dieser Arbeit musste eine Ultrahochvakuum - Apparatur konstruiert und aufgebaut werden, welche die Anforderungen der Präparation der Filme um UHV und deren elektrische Charakterisierung in einem weiten Temperaturbereich ermöglicht. In dieser Anlage wurden auch die meisten der im Folgenden präsentierten Messungen durchgeführt. Dabei stand am Anfang der Überlegungen eine Reihe von Anforderungen, die von der zu konstruierenden Apparatur erfüllt werden sollten:

Die Apparatur sollte vor allem im Gegensatz zu anderen Apparaturen der Arbeitsgruppe das Handling von Schattenmasken, um definierte Strukturen auf der Probe aufwachsen zu können, ermöglichen.

Die schnelle und uneingeschränkte Transferierbarkeit von Proben und Schattenmasken, um einen schnellen Probenwechsel ohne Ausheizen der Apparatur zu ermöglichen, war ein weiteres Ziel bei der Konstruktion der Anlage. Dabei sollte ein hoher Probendurchsatz von mehreren Proben pro Tag möglich sein, um von den leistungsstarken Präparationsmöglichkeiten auch für ex situ Messungen mit hohem Probendurchsatz profitieren zu können. Vereint werden sollte das mit der Möglichkeit, auch große Proben, sowie verschiedene Probengeometrien sicher zu handhaben.

Die Präparation und Untersuchung isolierender Proben stand im Fokus der geplanten Experimente. Daraus resultierte die zu integrierende Fähigkeit, Isolatoren über einen großen Temperaturbereich von -100 °C bis 1200 °C zu temperie-

ren. Damit sind Direktstromheizung sowie Elektronenstoßheizung der Proben ausgeschlossen.

Als standardmäßig an der Anlage installierte Messinstrumentierung war ein bildverstärkendes MCP - LEED vorgesehen zur Charakterisierung der Oberflächen vor und nach der Präparation mit möglichst geringen Strahlströmen.

Eine weitere Einzigartigkeit innerhalb der Arbeitsgruppe ist die Möglichkeit zur elektrischen Charakterisierung der Proben in situ mittels eines bei variabler Temperatur einsetzbaren Vier - Spitzen - Setups mit präziser Temperaturkontrolle.

2.1 Aufbau der Apparatur

Für den mechanischen Aufbau der Apparatur sollte möglichst weitgehend auf Standardkomponenten zurückgegriffen werden, um einerseits die Kosten gering zu halten und andererseits um die Aufbauzeit der Anlage zu reduzieren. Als Hauptkammer wurde hierbei auf ein modifiziertes DN150-CF-Doppelkreuz zurückgegriffen, das in der mechanischen Werkstatt der Universität mit weiteren Anschweißflanschen versehen wurde. An dieses Doppelkreuz als zentraler Kammer schließen sich zu den Seiten eine große, differentiell gepumpte Drehdurchführung als Träger von Transfersystem und Probenhalter sowie die Messkammer zur elektrischen Charakterisierung an. Seitlich zur Transferachse befinden sich das LEED-Instrument [62] sowie diesem gegenüber die Ionen-Getterpumpe, die aufgrund der Position des Hauptverdampfers unterhalb der Kammer seitlich neben der Hauptkammer positioniert werden musste. Trotz des damit verbundenen hoch gelegenen Schwerpunktes der Apparatur konnte durch die auf eine große Fläche kreuzweise verteilte Anordnung der Instrumente eine hohe mechanische Stabilität erreicht werden. Unterhalb der Kammerebene in der sich alle Proben transfers und Messungen abspielen, befinden sich der bereits erwähnte Verdampfer sowie die Turbomolekularpumpe. Diese ist abweichend von anderen in der Arbeitsgruppe üblichen Apparaturdesigns nicht durch einen Schieber von der Kammer trennbar, so dass diese bei Betrieb der Kammer ununterbrochen in Betrieb ist. Durch diese immer mitlaufende Turbomolekularpumpe soll erzielt werden, dass die bei Betrieb des mit hoher Heizleistung betriebenen Verdampfers entstehende Ausgasungen sofort nahe der Quelle abgepumpt werden.

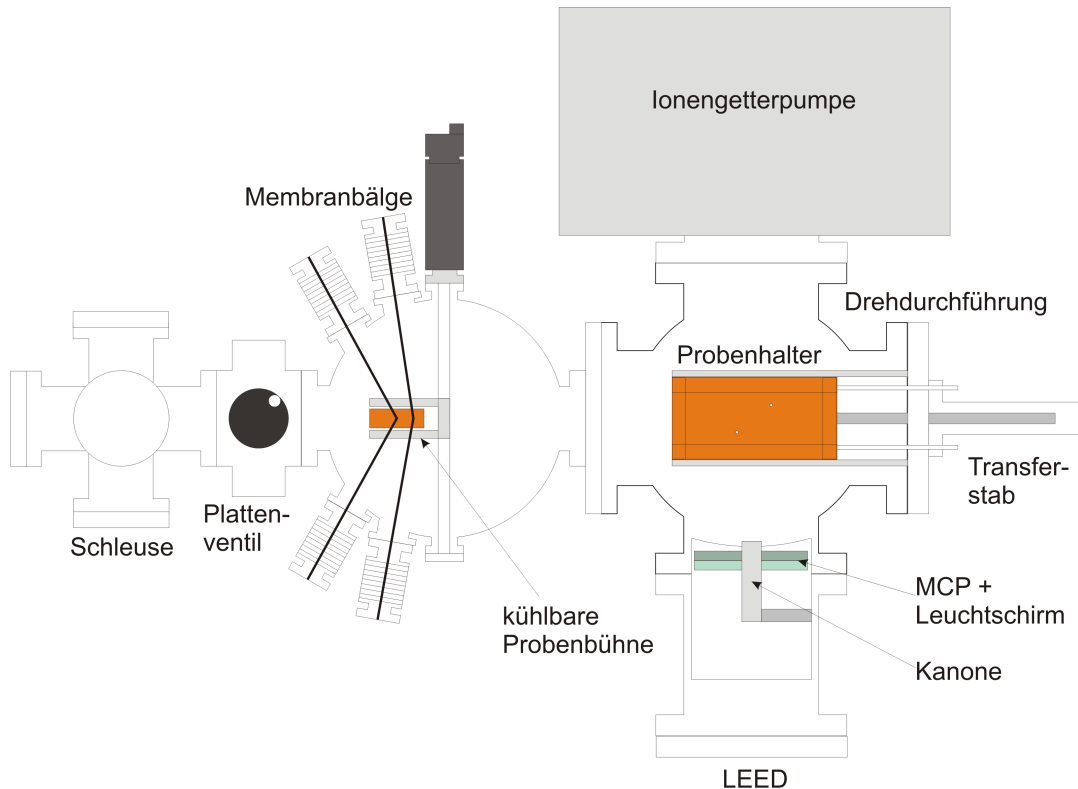


Abbildung 2.1: **Schematische Darstellung der UHV-Apparatur “MBE2” in Blickrichtung von oben.** Die drei aufeinander folgenden Kammern sind erkennbar, ebenso wie das LEED-Instrument und die seitlich neben dem Messaufbau montierte Ionengerterpumpe

2.1.1 Vakuumherzeugung und Pumpung

Das Vakuum in der Kammer wird durch eine Kombination einer Ionengerterpumpe mit Titansublimator und einer Turbomolekularpumpe erzeugt. Dabei ist die Turbomolekularpumpe, in unmittelbarer Nähe zum Verdampfer montiert mit dem Ziel die dort entstehenden Ausgasungen beim Betrieb und insbesondere beim Ausgasen des Verdampfers unmittelbar aus dem UHV-System zu entfernen. Die Ionengerterpumpe mit Titansublimator dient zur weiteren Senkung des Druckes in der Kammer und kann zu ihrem Schutz durch einen Schieber verschlossen werden. Dadurch wird nach dem Öffnen der Kammer und anschließender Wiederherstellung der UHV-Bedingungen einerseits Zeit gespart, bis wieder zum Ausheizen ausreichende Vakuumbedingungen hergestellt sind und andererseits werden die Pumpelemente vor der hohen Belastung durch das Belüften geschützt. Ebenso ist es möglich das Anschmelzen und Ausgasen von Verdampfern bei verschlossener Getterpumpe durchzuführen, was ebenfalls die Pumpelemente schont und deren Lebensdauer verlängert. Die an die Haupt-

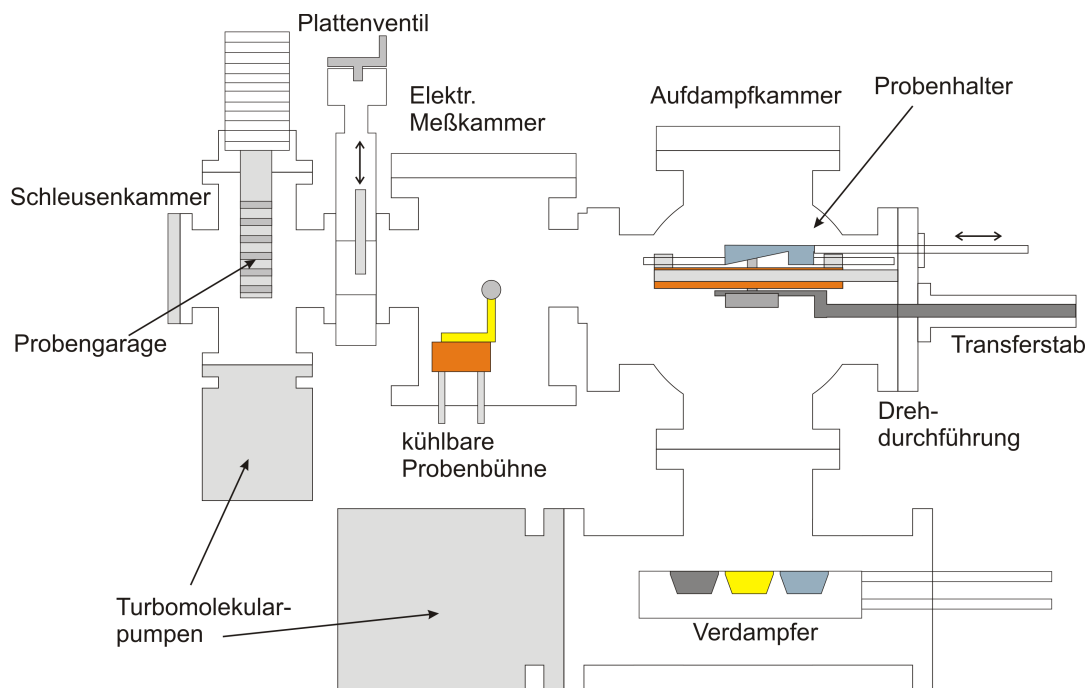


Abbildung 2.2: **Schematische Darstellung der UHV-Apparatur "MBE2" in seitlicher Blickrichtung.** Der Probenhalter der Hauptkammer, der Verdampfer, sowie das Transfersystem der elektrischen Messkammer sind erkennbar. Zwischen Aufdampfkammer und elektrischer Messkammer befindet sich kein Schieber. Durch die Position des Verdampfers tief unterhalb des Probenhalters ist die Messkammer abgeschattet und wird nicht durch Verdampferinhalt kontaminiert.

kammer angeschlossene Kammer zur elektrischen Charakterisierung der Proben wird ausschließlich über die Hauptkammer mit ihren leistungsfähigen Pumpen gepumpt.

Die an der Apparatur angebrachte Schleusen-kammer wird mit einer eigenen Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 60 l/s gepumpt.

Bei der Arbeit an der Apparatur ist zu beachten, dass für beide beschriebenen Turbomolekularpumpen eine gemeinsame Drehschieberpumpe zur Erzeugung des benötigten Vorvakuums verwendet wird. Daher ist es unbedingt erforderlich, vor dem Belüften der Schleuse die Ventile zwischen der Vorvakuumpumpe und der Turbomolekularpumpe der Hauptkammer zu schließen um zu verhindern, dass die Hauptkammer versehentlich mitbelüftet wird. Um für die Zeit des Schleusens das Vorvakuum für den Betrieb der Hauptkammer aufrecht zu erhalten, dient ein Aluminiumfass mit einem Volumen von 50 l als Reservoir für die Abluft der Turbomolekularpumpe. Dieses Reservoir ermöglicht es, die Hauptkammer mehrere Tage mit abgeschalteter Vorvakuumpumpe zu betreiben, ohne

dass der Vordruck den für einen sicheren Betrieb der Turbomolekularpumpe erforderlichen Bereich verlässt. Auf diese Weise sind auch mehrere, aufeinander folgende Nutzungen der Schleuse möglich, ohne zwischenzeitlich das Vorvakuum der UHV-Kammern erneut pumpen zu müssen.

2.2 Das LEED-Instrument

Zur Charakterisierung der Proben in situ ist die Apparatur mit einem leistungsfähigen Instrument zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ausgestattet: Zum Einsatz kommt hierzu ein MCP-LEED der Fa. Omicron. Auf die Physik des LEED und die besonderen Eigenschaften des eingesetzten Instrumentes wird im Kapitel zur Theorie der verwendeten Messmethoden noch ausführlich eingegangen.

Das LEED-Instrument ist waagerecht eingebaut, was einerseits einen bequemen Einblick ermöglicht und andererseits das LEED vor Kontaminationen aus dem Hauptverdampfer zuverlässig schützt. Zusätzlich kann das LEED mit Hilfe von Spindeltrieben vor und zurück bewegt werden, so dass ein Drehen des Probenhalters ohne Gefahr für die LEED-Optik möglich ist. Zur Aufnahme der Beugungsbilder dient eine CCD-Kamera *Sony XCD-X710*. Diese Kamera erfüllt durch die integrierte Rauschreduktion durch das Mitteln mehrere Einzelbilder (bis zu 32) und eine der Auflösung des LEED entsprechende Kameraauflösung alle Anforderungen, um die Informationen des LEED-Instrumentes verlustarm zu digitalisieren.

2.3 Der Verdampfer

Alle zur Durchführung dieser Arbeit präparierten Filme wurden mittels Molekularstrahlepitaxie (engl. Molecular Beam Epitaxy, MBE) gewachsen. Zu diesem Zweck ist in der Hauptkammer der Apparatur ein leistungsfähiger Verdampfer installiert. Dabei handelt es sich um ein kommerzielles System des Herstellers *Thermionics Vacuum Products*. Der Verdampfer ist als Elektronenstoßverdampfer ausgeführt, in der Form, dass ein seitlich neben dem Tiegel liegendes Filament Elektronen emittiert, welche von einem Magnetfeld in eine 180°-Kurve abgelenkt auf die Probe beschleunigt werden. Zu diesem Zweck befindet sich der größte Teil des Verdampfers einschließlich des Tiegels auf Massepotential, während das Filament auf einem positiven Potentialniveau (+4000 V) liegt. Um ein Durchschmelzen des Elektronenstrahls durch Verdampfergut, Tiegel und mechanische Unterstruktur zu vermeiden, ist der Verdampfer zusätzlich mit einer magnetischen Ablenkeinheit ausgestattet, welche es ermöglicht, den Strahl über das Verdampfergut zu rastern und so für eine gleichmäßige Erwärmung des Verdampfergutes zu sorgen.

Mit Hilfe einer von außen bewegbaren Schiene ist es möglich, bis zu fünf verschiedene Tiegel im Inneren des Verdampfers zu verwenden und je nach Bedarf in der zum Aufdampfen vorgesehenen Position zu positionieren. Als Tiegel kommen ebenfalls kommerziell angebotene Standardtiegel mit einem Volumen von $2,2\text{ cm}^3$ zum Einsatz. Diese Tiegel sind damit erheblich größer als die sonst in der Arbeitsgruppe üblichen Verdampfertiegel und ermöglichen daher die Verwendung großer Mengen an Verdampfergut und damit auch bei großen Schichtdicken lange Messzyklen, in denen die Apparatur unter Vakuum verbleiben kann. Typischerweise stimmen die Intervalle in denen der Verdampfer und dessen Umgebung von Flittern gereinigt werden und der Verdampfer neu befüllt werden muss, mit der Lebensdauer des Quarzes zur Schichtdickenbestimmung grob überein, so dass diese beiden, die Dauer der Messzyklen limitierenden Komponenten gleichermaßen vollständig ausgenutzt werden.

2.4 Transfersystem und Probenhalter

Der Probenhalter in der Hauptkammer verfolgt konsequent die Herangehensweise, Kontaminationen der Proben und der UHV-Umgebung auch bei einer Vielzahl von Transfervorgängen weitest möglich zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde darauf verzichtet, für das hauptsächlich verwendete Probenformat von 20 mm x 25 mm einen mitzutransferierenden Probenhalter zu verwenden. Es wird anstatt eines möglicherweise kontaminationsempfindlichen Probenhalters als einziges Objekt die Probe selbst transferiert. Der Heizer sowie die Halterungen, die die Probe in Position halten, verbleiben während des gesamten Probentransfers vollständig im UHV. Während der Randbereich der Probe in der Probengarage auf Führungsschienen liegt, verbleibt der Transferstab, welche auch weiter in der Mitte der Probe die Oberfläche berührt, während des gesamten Transfers mindestens unter Hochvakuumumgebung. Die Mitte der Probe, auf die das LEED-Instrument zielt und auf der mittels Masken Strukturen aufgedampft werden können, wird nach dem Einbau in die Anlage nicht mehr unbeabsichtigt berührt.

2.4.1 Probentransfer in die Hauptkammer

Abb. 2.4 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Probenbefestigung.

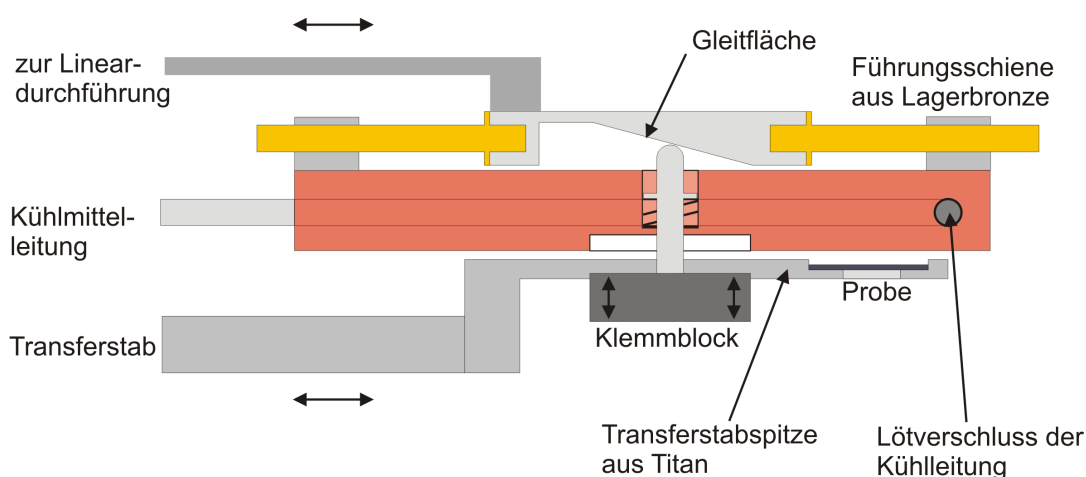


Abbildung 2.3: **Der kühlbare Probenhalter in seitlicher Ansicht:** Mittels einer Linardurchführung wird oberhalb des gekühlten Kupferblockes eine Schiene verschoben, die über ein Druckgestänge die unterhalb des Kupferblockes befindlichen Probenklemmen bewegt. Ebenso ist die Zuführung für das Kühlmittel erkennbar: Wasser oder kryogene Gase können durch eine Rohrleitung in den Kupferblock geführt werden und durchlaufen diesen, was zu einem großflächigen, direkten Kontakt von Probenhalter und Kühlmedium führt.

Die Probe wird bei geöffneter Haltevorrichtung auf der Transferstabspitze liegend zwischen den kühlbaren Träger aus Kupfer und die Halteblöcke aus Molybdän geschoben. Dort angekommen kann nun mittels einer Linardurchführung die Verstellmechanik geschlossen werden, was zur Folge hat, dass die Haltebacken aus Molybdän zunächst die Probe vom Transferstab heben und sie anschließend bei komplett geschlossener Probenhalterung gegen den in den Kupferblock eingelassenen Heizer drücken. Nun kann der Transferstab, wie in Abb. 2.4 sichtbar, komplett zurückgezogen werden und die Probe steht zur weiteren Verwendung in der Hauptkammer zur Verfügung.

Die Probenheizung erfolgt über ein keramisches Heizelement aus pyrolytischem Bornitrid mit einer eingelassenen halbleitenden Heizwendel (*General Electric Boralelectric Heater*) mit den Abmessungen 35 mm x 25 mm. Der Heizer ist, um das dahinterliegende Kupfer vor den hohen Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Kupfer zu schützen und gleichzeitig noch eine ausreichende Kühlung der Probe im Falle des Einkühlens des Probenhalters zu gewährleisten,

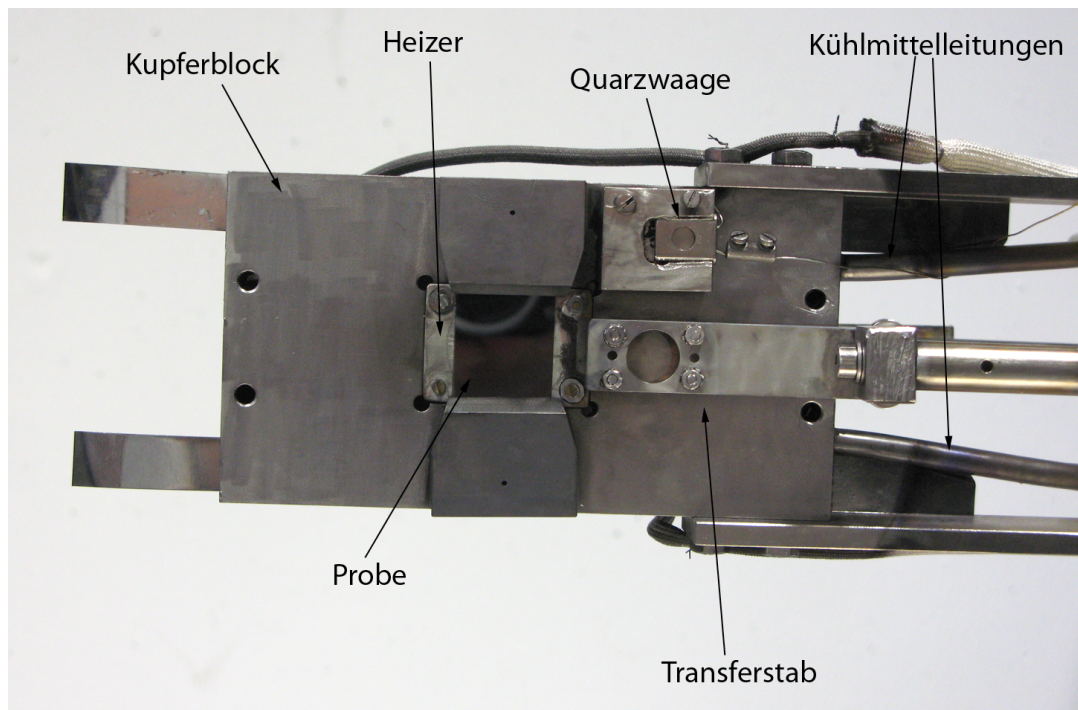


Abbildung 2.4: **Der Probenhalter mit einer eingesetzten Siliziumprobe.** Ansicht von unten, Blick senkrecht auf die Probe. Zu erkennen sind neben der Probe mit dem dahinter liegenden Heizer die Quarzwaage, der Transferstab sowie die elektrischen Leitungen für Quarz und Probenheizung. Die seitlich abstehenden Blechstreifen schützen die Führungsschienen der Klemmmechanik vor dem Bedampfen bei Verdampferbetrieb.

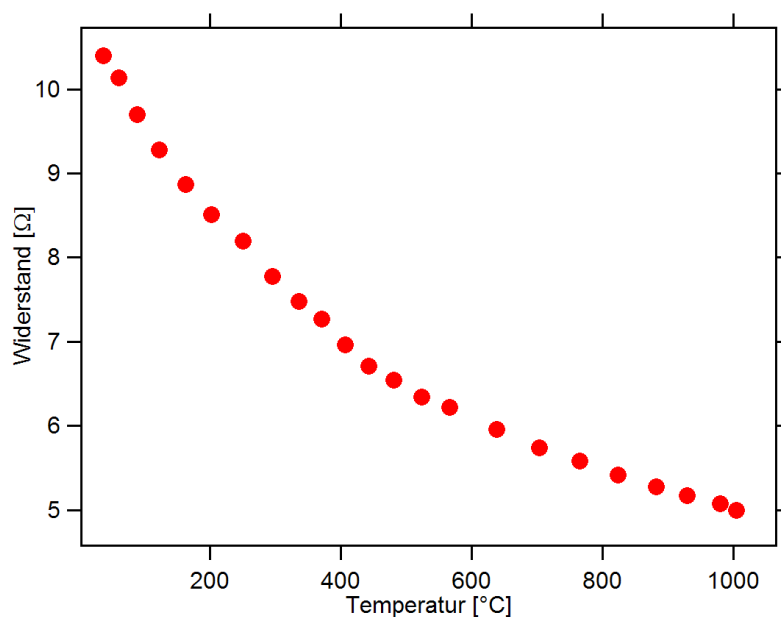


Abbildung 2.5: **Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Heizelements:** Deutlich erkennbar ist die Abnahme des Widerstandes mit steigender Temperatur.

durch ein Strahlungsschild, bestehend aus Molybdänblechen mit dazwischenliegenden Abstandshaltern vom Kupfer teilweise thermisch entkoppelt. Bei einer Heizleistung von 600 W wird mit einer vollflächigen Siliziumprobe eine Proben temperatur von 1240 °C innerhalb weniger Sekunden erreicht, was für das Entfernen der nativen Oxidschicht der Probe benötigt wird. Der Heizer ist vom Hersteller spezifiziert, Temperaturen bis 1800 °C zu erreichen.

Durch die halbleitenden Eigenschaften der im Heizer integrierten Heizwendel ist insbesondere darauf zu achten, dass ein Netzteil mit Stromregelung oder Leistungsregelung verwendet wird. Eine alleinige Spannungsregelung führt durch den bei steigender Temperatur abnehmenden Widerstand zu einer stetigen Leistungserhöhung und damit zu einem nicht kontrollierbaren Verhalten.

Am Probenhalter montiert befindet sich noch eine Quarzwaage zur Bestimmung der Aufdampf rate, auf die in einem weiteren Abschnitt detailliert eingegangen wird.

2.4.2 Elektrisches Verhalten und Temperaturkalibration der Probenheizung

Bedingt durch die teilweise Transparenz von Silizium im fernen Infrarot ist die Nutzung eines Pyrometers für die Temperaturkalibration nur im Bereich oberhalb von 600 °C möglich. Dies macht sich besonders eindrucksvoll beim Tempern einer Siliziumprobe bemerkbar: Die vom Pyrometer angezeigte Temperatur steigt dabei zunächst stark an bis zu einem angezeigten Wert von etwa 900 °C um dann wieder auf angezeigte 600 °C abzusinken. Diese Temperaturen entsprechen nicht zwangsläufig echten Temperaturen des Heizers oder der Probe. Die Emissivität des Heizers ist bei den meisten Temperaturen deutlich verschieden von der des Siliziums, so dass aus der angezeigten Temperatur weder auf die tatsächliche Temperatur des Heizers noch auf die des noch für das Infrarote transparenten Siliziums geschlossen werden kann. [63] Ist dieser angezeigte Wert erreicht, so steigt die angezeigte Temperatur wieder an. Ab etwa 650 °C ist das Silizium dann heiß genug, so dass in ihm ausreichend viele freie Ladungsträger erzeugt worden sind, um intransparent zu werden. Oberhalb dieses Temperaturbereiches ist die Anzeige des Pyrometers dann verlässlich.

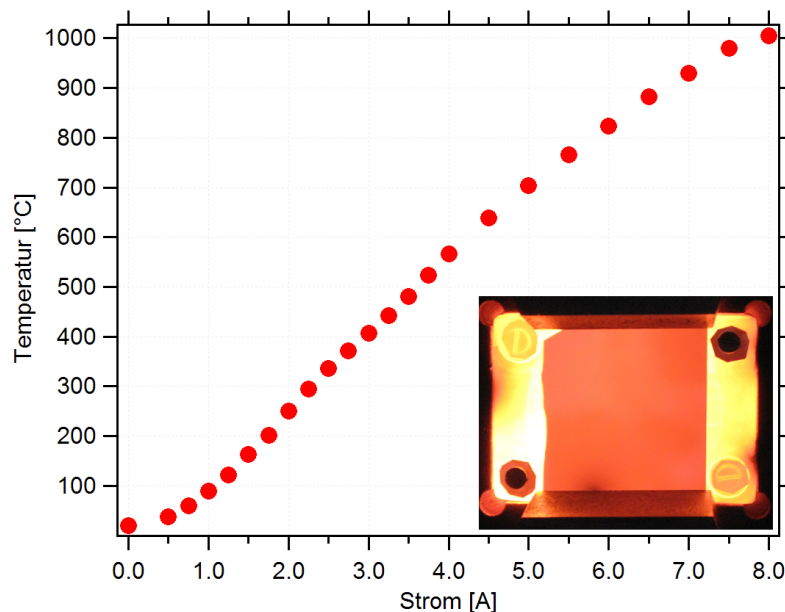


Abbildung 2.6: **Temperatur des Probenheizers in Abhängigkeit vom Heizstrom** gemessen mittels Typ K - Thermoelement in direktem Kontakt zum Heizer. Eingefügt ist ein Foto einer Si - Probe, die mit dem Heizer getempert wird. Aus der Helligkeitsverteilung ist erkennbar, dass die Proben temperatur sehr homogen ist und die gesamte Probe die zum Präparieren einer sauberen Oberfläche notwendige Temperatur erreicht.

Um für den gesamten, mit dem beschriebenen Probenhalter zugänglichen Temperaturbereich eine Beziehung zwischen Heizstrom bzw. Heizleistung und Temperatur herstellen zu können, wurde der Heizer sowohl ohne Probe als auch mit einer wie im üblichen Messbetrieb geklemmten Siliziumprobe mittels eines Thermoelementes vermessen. Dieses Thermoelement wurde mit Molybdändraht (Durchmesser 0,5 mm) in der Mitte des Heizers bzw. der Probe federnd angedrückt, um einen möglichst guten thermischen Kontakt bei gleichzeitig geringstmöglicher Wärmeableitung zu erzielen. Eine vorsichtige Abschätzung der durch das Thermoelement und die beschriebene Klemmung entstandene Wärmeableitung ergab eine Ableitung im Bereich einiger Milliwatt bei 800 °C Proben temperatur und damit eine Temperaturabsenkung weit unterhalb der mit dem Thermoelement und der angeschlossenen Elektronik erzielbaren Auflösung. Daher können die Fehler, die durch die Kontaktierung des Thermoelementes entstehen, vernachlässigt werden. Gleichzeitig wurden neben der Temperatur die anliegende Spannung und der durch den Heizer fließende Strom gemessen. Abb. 2.6 zeigt die so entstandene Temperaturkalibration. Eine vergleichbare Kalibrierungsmessung wurde ebenfalls für den Heizer ohne Siliziumprobe durchgeführt.

Präparation atomar reiner Siliziumoberflächen

Atomar reine Siliziumoberflächen sind ein technologisch höchst bedeutendes Substrat für das Wachstum von dünnen Schichten und darauf aufbauenden Schichtsystemen. Um die native Oxidschicht von Silizium zu entfernen, bietet sich neben chemischen Verfahren das Heizen der Probe auf eine Temperatur von 1200 °C als bewährte Methode an. Daher ist es von Anfang an eine der wichtigsten Vorgaben bei der Konstruktion der beschriebenen Apparatur gewesen, Siliziumproben unter UHV-Bedingungen schnell auf über 1200 °C heizen (“flash-annealing”) zu können. In diesem Temperaturbereich desorbiert das native Oxid auf einer Siliziumoberfläche und es bleibt das oxidfreie, einkristalline Silizium zurück. Wird hingegen diese Temperatur nicht erreicht, so kommt es typischerweise bei etwa 1000 °C zur Bildung von Carbiden [64], wobei an der Oberfläche geackte Kohlenwasserstoffe aus dem Restgas den dafür notwendigen Kohlenstoff liefern. Diese Carbide sind unterhalb der Schmelztemperatur von Silizium kaum zu desorbieren und führen zu einer rauen, für die Mikroskopie wenig geeigneten Oberfläche und damit schlimmstenfalls zu nicht reproduzierbaren Messergebnissen. Abb. 2.7 zeigt eine AFM-Aufnahme einer in der beschriebe-

nen Anlage präparierten Siliziumoberfläche mit sauberen, eine Atomlage hohen Stufenkanten. Damit ist zusammen mit der Beobachtung der (7×7) - Rekonstruktion mittels Elektronenbeugung der Beweis erbracht, dass der Aufbau des Probenhalters und der Heizung die Anforderungen erfüllt.

Die Leistungsfähigkeit des keramischen Heizers konnte eindrucksvoll demonstriert werden, als es durch eine Unachtsamkeit bei der Präparation einer Siliziumprobe zu einem Anschmelzen der Probe am Heizer kam. Dies hatte zur Folge, dass die Probe so nicht mehr aus der Kammer heraus transferiert werden konnte. Um ein Öffnen der Kammer und das daraufhin nötige mehrtägige Ausheizen zu vermeiden, wurde der Probenhalter senkrecht gestellt und der Verdampfer abgedeckt. Anschließend konnte bei einem Heizstrom von 14 A die Siliziumprobe komplett geschmolzen werden, was zur Folge hatte, dass sie als Tropfen bis auf den Grund der Vakuumkammer fiel, wo sie beim nächsten regulären Öffnen der Kammer problemlos entfernt werden konnte. Alle Teile der Apparatur wurden dabei innerhalb der Spezifikation betrieben und es entstanden keinerlei Beschädigungen.

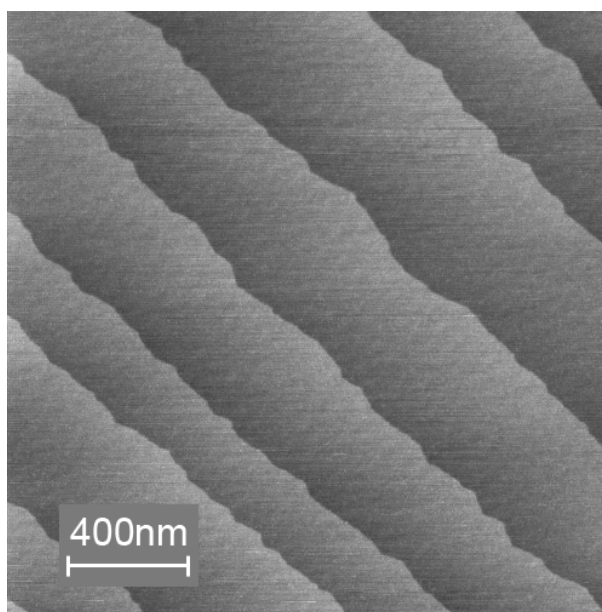


Abbildung 2.7: **AFM-Aufnahme einer in der Apparatur MBE II präparierten Si (111) - Probe.** Es sind einzelne, eine Atomlage hohe Stufen erkennbar. Die Abwesenheit von Carbiden zeigt an, dass die notwendige Temperatur in Verbindung mit UHV - Bedingungen erreicht wird.

Eine vorsichtige Abschätzung der Temperaturverhältnisse innerhalb der Probe ergab für eine 0,5 mm dicke Probe bei einer Oberflächentemperatur von

1240 °C eine Temperaturdifferenz zwischen Vorderseite und Rückseite von lediglich 9 K. Ausgangspunkt dieser Abschätzung war die Annahme, dass das Siliziumsubstrat mit gegebener Fläche und einer im untersuchten Temperaturbereich gegebenen Emissivität $\varepsilon = 0,9$ [65] einen Teil der in die Apparatur eingebrachten Heizleistung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz proportional zu T^4 in die Kammer abstrahlt. Der übrige Teil der eingebrachten Heizleistung wird dann proportional zu $\Delta T = T - T_0$, wobei T_0 die Temperatur des die Probe tragenden Kupferblocks ist, durch Wärmeleitung in den Kupferblock und schließlich in das Kühlwasser abgegeben. Gleichsetzen der durch den Heizer in das Silizium eingebrachten Leistung mit der abgestrahlten Leistung liefert unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Siliziums [66] schließlich die genannte Temperaturdifferenz. Diese geringe Temperaturdifferenz in Verbindung mit dem kleinen Ausdehnungskoeffizient des Siliziums zeigt, dass die beschriebene Art der Probenheizung in Bezug auf mögliche Verformungen der Probe als unkritisch einzuschätzen ist. Visuelle Inspektionen von ausgeschleusten Siliziumproben sowie lichtmikroskopische Beobachtungen in der elektrischen Messkammer bestätigten regelmäßig, dass die Proben sich durch die Präparation nicht verformten.

Kühlen des Probenhalters

Die Kühlleitung im Inneren des Probenhalters ermöglicht neben einem Betrieb mit Wasserkühlung auch das Durchleiten von Kältemitteln wie beispielsweise flüssigem Stickstoff, um Probentemperaturen unterhalb der Raumtemperatur zu erreichen. Während der oben beschriebenen Kalibrierungsmessungen wurde mit dem gleichen Aufbau die Abkühlung bei Einleitung von flüssigem Stickstoff beobachtet. Der flüssige Stickstoff wurde aus dem im Labor per Leitung verfügbaren gasförmigen Stickstoff vor Ort verflüssigt, indem der gasförmige Stickstoff durch eine Kühlwendel geleitet wurde, welche sich in einem kleinen Dewar mit flüssigem Stickstoff befindet. Dieser Aufbau bietet gegenüber dem direkten Einleiten des flüssigen Stickstoffs aus der Transportkanne eine Reihe von Vorteilen: Der flüssige Stickstoff im Dewar ist drucklos, Unfälle mit umherspritzenden kryogenen Flüssigkeiten sind sehr unwahrscheinlich. Es wird keine Pumpe und kein teures, kältebeständiges Druckgefäß benötigt. Zudem ist die Durchflussmenge durch Regelung des Flusses an gasförmigem Stickstoff feinfühlig und mit sofortigem Effekt einstellbar. Das Volumen von kryogenem Gas,

welches sich dabei unter Druck befindet, ist sehr klein, was auch hier Unfälle mit tiefkalten Flüssigkeiten sehr unwahrscheinlich macht.

Nachteilig bei dieser Art von Kühlung ist einzig der leicht erhöhte Verbrauch an Kältemittel verglichen mit dem direkten Einpumpen des flüssigen Stickstoffs in die Kammer. Der Grund dafür ist, dass neben der Kühlung des Probenhalters noch zusätzlich der aus der Leitung stammende Stickstoff auf die zum Verflüssigen notwendige Temperatur gekühlt werden muss. Jedoch haben die oben genannten Vorteile die Entscheidung für eine solche Art der Kühlung fallen lassen.

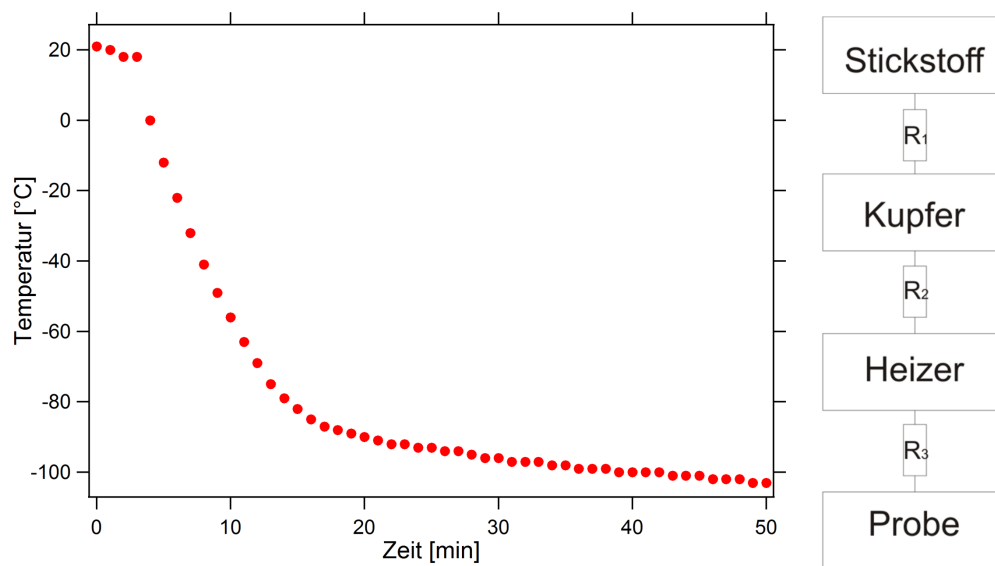


Abbildung 2.8: **Temperaturverlauf einer Siliziumprobe nach Beginn der Einleitung von flüssigem Stickstoff in die Kühlkapillare:** Das Einkühlen erfolgt vom Stickstoff über Kupferblock und Heizelement zur Probe mittels Wärmeleitung mit entsprechend unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten.

Nach dem Einleiten des Stickstoffes in den Probenhalter beginnt nach etwa 2 Minuten die Probentemperatur wie in Abb. 2.8 zu sehen zunächst schnell mit einer Rate von bis zu 10 K pro Minute zu fallen. Eine Temperatur von -80 °C ist dann nach weniger als 15 Minuten und nach Verbrauch von etwa 4 l Stickstoff erreicht. Ab diesem Punkt nimmt die Abkühlrate deutlich ab. So werden -90 °C nach insgesamt 20 min und -100 °C nach insgesamt 40 min des Einkühlens erreicht. Die tiefste, erreichbare Temperatur liegt nach einem exponentiellen Fit bei -110 °C . Begrenzend ist dabei die Aufhängung des Probenhalters, welche durch zwei massive Stahlprofile realisiert ist, welche den Kupferblock mit dem tragenden Flansch verbinden. Weiterhin ist die Fläche des Kupfer-

blockes bedingt durch die aufwändige Klemmmechanik verhältnismäßig groß, so dass durch Wärmestrahlung von der Kammerwand und insbesondere von der Druckmessröhre die erreichbare Temperatur limitiert wird. Zum Halten von Temperaturen unter -100 °C kann der Durchfluss des Stickstoffes dann reduziert werden, so dass der Verbrauch an Kältemittel in der Praxis bei 5 bis 8 Litern pro Stunde liegt.

Ebenfalls untersucht wurde das Abkühlverhalten bei Wasserkühlung des Probenhalters von hohen Temperaturen hin zu Raumtemperatur, vor allem vor dem Hintergrund, dass Siliziumproben im Bereich um 800 bis 1000 °C durch das Cracken von Kohlenwasserstoffen zur Bildung von schwer desorbierbaren Carbiden an der Oberfläche neigen. Dieser Temperaturbereich sollte daher nach dem Heizen der Probe auf über 1200 °C möglichst schnell durchlaufen werden.

Bei einer Probentemperatur von 1030 °C wurde die Heizung abgeschaltet und die Temperatur wurde in Zeitintervallen von 10 s gemessen. Nach 10 s waren bereits 770 °C erreicht, nach 20 s 630 °C . Innerhalb einer Minute war die Probe auf 380 °C abgekühlt und nach einer weiteren Minute lag die Temperatur noch bei 230 °C . 100 °C wurden nach insgesamt 300 s unterschritten und 20 min nach Abschalten der Heizung wurde bei 25 °C Temperatur die Messreihe beendet. Aufgrund dieser Kenntnisse über das Abkühlverhalten wurden alle Präparationen von Siliziumproben, welche ein Aufdampfen bei ungeheizter Probe erforderten, üblicherweise eine halbe Stunde nach Abschalten der Heizung für das Reinigen der Probe durchgeführt.

2.4.3 Probenhandling und Schleusung

Die Anordnung der Kammern hintereinander ermöglicht es, sämtliche Transfers mit Hilfe eines einzigen Transferstabes durchzuführen. Neben einer Kostenersparnis vermeidet diese Bauweise vor allem das fehlerträchtige Übergeben der Probe von einem Transferstab auf einen anderen. Mit Hilfe einer Führungsschiene ist der Transferstab zusätzlich gegen ein Verdrehen gesichert. Das ist notwendig, um zu verhindern, dass die Probe durch unbeabsichtigtes Verdrehen des ansonsten ab Werk frei drehbaren Transferstabes von der Transferstabspitze fällt. Sollte eine freie Drehbarkeit des Transferstabes erforderlich sein, so ist dieser jedoch durch Lösen von zwei Schrauben wieder drehbar zu machen. Da die Proben auf dem Transferstab nur aufliegen und sich senkrecht zur Bewegungsrichtung des Transferstabes frei bewegen könnten, dienen kleine Pads aus Viton als "Bremsen" gegen ein Verrutschen der Probe. Diese Vitonpads sind

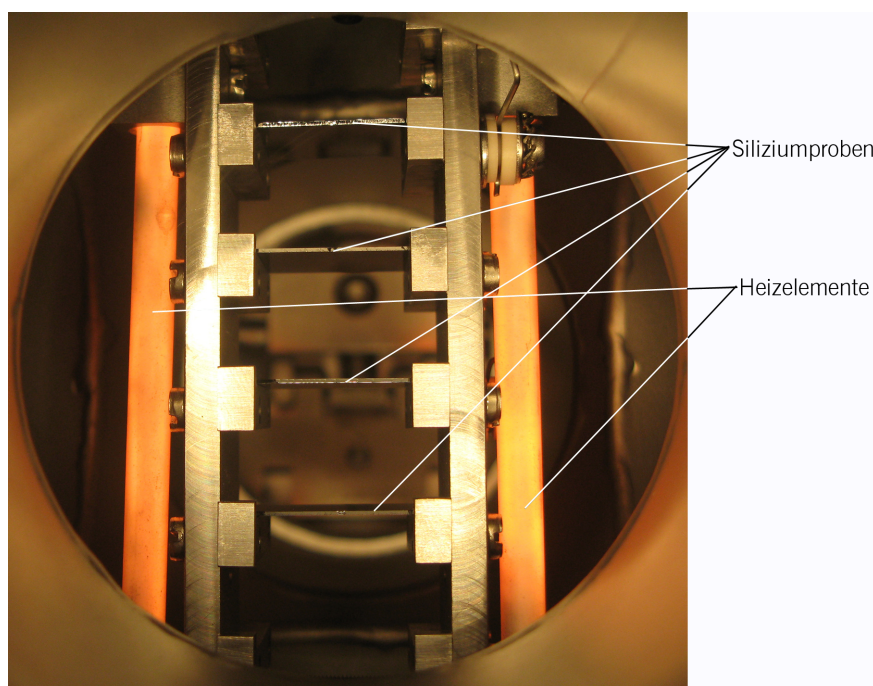


Abbildung 2.9: **Blick in die Schleusenkommer mit der Probengarage mit vier eingelegten Siliziumproben.** Seitlich ist die Schleusenheizung in Form von glühenden, innengeheizten Keramikstäben erkennbar. Die Proben liegen seitlich auf Tantalblöcken auf, während die Mitte der Probe später für Experimente dient und nicht mehr berührt wird.

paarweise vor und hinter der großen Öffnung im Transferstab angeordnet und ermöglichen den Transferstab bis zu einem Winkel von 20° aus der Horizontalen zu verdrehen, ohne dass es zu einem Abrutschen der Siliziumproben kommt.

Die Schleusenkommer wurde mit einer Probengarage versehen. Diese bietet die Möglichkeit, in 5 Positionen in beliebiger Kombination Proben, Probenträger oder Maskenhalter unterzubringen, um Proben oder Masken in eine der anderen Kammern transferieren zu können. An beiden Seiten dieser Probengarage befindet sich eine Heizung in Form von Mehrlochkeramiken mit innenliegenden Heizdrähten. Diese ermöglichen sowohl ein erstes Ausgasen der Proben vor dem Transfer ins Vakuum als auch ein Ausgasen der Schleusenkommer selbst, um ein schnelleres Erreichen des für den Transfer nötigen Hochvakuums zu erzielen. Gepumpt wird die Schleuse durch eine eigene Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 60 l/s. Neben der Funktion zur Schleusung von Proben und Masken dient die Schleusenkommer mit ihrer bezogen auf das Kammervolumen sehr leistungsstarken Pumpung noch zum Abpumpen des Verdampferports, der für transferierbare Verdampfer in arbeitsgruppenüblicher Bauweise [67] vorge-

sehen wurde. Dieser Port ist mit einem Wellbalg über ein Eckventil mit der Schleusenkammer verbunden. Das ermöglicht es, Verdampferwechsel oder Arbeiten am Verdampfer wie Reparaturen oder Neubefüllen ohne die an den anderen Apparaturen der Arbeitsgruppe typischerweise verwendeten mobilen Pumpstände durchzuführen. Damit ist keine Koordination mit anderen Nutzern des Pumpstandes notwendig und notwendige Arbeiten können jederzeit, sobald sie anfallen, ausgeführt werden. Erkauft wird diese erhöhte Flexibilität der Apparatur durch ein um das Volumen des Wellbalges erhöhtes abzupumpendes Volumen der Schleusenkammer. In der Praxis hat sich jedoch die Turbomolekularpumpe als derart leistungsstark erwiesen, dass diese Nachteile kaum ins Gewicht fallen. Sollten besondere Materialsysteme oder die Arbeit mit schlecht abpumpbaren Gasen eine weitere Verringerung des zu pumpenden Volumens in der Schleuse erfordern, so wäre in diesen Fällen ein zweites Eckventil an der Verbindung des Wellbalges mit der Schleusenkammer eine Möglichkeit, hier Abhilfe zu schaffen, wobei der Wellbalg in diesem Fall nach dem Schließen des Ventils ungepumpt unter Vakuum verbliebe.

2.4.4 Die Quarzwaage zur Bestimmung der Schichtdicke

In unmittelbarer Nähe zur Probe befindet sich auf der Unterseite des Probenträgers eine Quarzwaage [68]. Verglichen mit einer Quarzwaage am Verdampferkopf, wie sie in vielen Fällen verwendet wird, ergeben sich im Wesentlichen zwei erhebliche Vorteile: Zum einen ist die Bestimmung der Aufdampfrate nicht abhängig von der Entfernung zwischen Verdampfer und Probe und andererseits ist die Frequenzänderung kleiner als bei einem nahe am Tiegel gelegenen Schwingquarz. Somit ergibt sich eine deutlich längere Haltbarkeit des Quarzes, da dieser nur eine begrenzte Frequenzänderung bis zum Ausfall erlaubt. Die an der beschriebenen Apparatur eingesetzte Quarzwaage nutzt handelsübliche Schwingquarze für Elektronikanwendungen (6 MHz). Die Stahlblechgehäuse der Quarze werden vor der Verwendung mit einem Fräser mit einer Öffnung von 5 mm Durchmesser versehen. Gegenüber dem kompletten Entfernen des Gehäuses bietet dieses Vorgehen den Vorteil, dass die Kontaktflächen des Quarzplättchens nicht mit bedampft werden. Dadurch kommt es bei der Deposition leitfähiger Materialien nicht zu einem vorzeitigen Ausfall des Quarzes durch Kurzschlüsse. Das Gehäuse des Quarzes ist durch einen Kühlkörper aus Aluminium mit dem wassergekühlten Probenträger verbunden. Dies erwies sich als notwendig, da es bei ersten Experimenten mit einem freistehenden Quarz zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der aufgedampften Schichtdicke gekommen ist. Diese Ungenauigkeiten resultierten aus der Frequenzänderung des Quarzes in Folge von Temperaturänderungen durch die vom Verdampfer ausgehende Wärmestrahlung.

Die Beziehung zwischen Schichtdicke und Frequenzänderung wurde durch Aufdampfen von Schichten auf Glasträger bestimmt, auf denen die Schichtdicke dann mittels Rasterkraftmikroskopie anhand eines mit einer Stahlklinge erzeugten Kratzers im Film gemessen werden konnte. Ein solcher Kratzer löst dabei auf der Breite von einigen μm den Film vom Substrat komplett ab, während das Substrat härter ist als die Klinge und daher nicht beeinflusst wird. Diese Messungen ergaben für die im Verdampfer vorhandenen Materialien folgende Beziehungen zwischen Frequenzänderung und Aufdampfrate:

Material	1 nm entspricht	1 kHz entspricht
Gold	113,8 Hz	8,8 nm
Silber	61,7 Hz	16,2 nm
Wismut	57,5 Hz	17,4 nm
Titan	12,9 Hz	77 nm
Nickel	61,6 Hz	16,2 nm
SiO_2	26,5 Hz	37,7 nm

In Verbindung mit einem Frequenzzähler mit einer Auflösung von 0,1 Hz sind daher mit dem beschriebenen Aufbau Bestimmungen der Schichtdicke im Sub-monolagenbereich problemlos und reproduzierbar möglich. Limitierender Faktor in der Kalibration der Beziehung zwischen Frequenzänderung und Schichtdicke ist hierbei die Rauigkeit der zur Kalibration untersuchten Filme, welche die Genauigkeit der AFM-Messung limitiert. Durch eine Kalibration der Schichtdicke mittels Röntgenbeugung ließe sich diese Genauigkeit jedoch noch um etwa eine Größenordnung steigern.

2.4.5 Nutzung von Masken

Das Aufdampfen von definierten Strukturen mit Hilfe von Schattenmasken in unmittelbarer Probennähe zwischen Probe und Verdampfer war eines der wesentlichen Ziele bei der Konstruktion der vorgestellten Vakuumapparatur. Dabei sollten die Masken ebenso wie die Proben frei transferierbar sein. Erzielt wurde dies durch ein besonderes Design der Transferstabspitze, die gleichzeitig als Träger für die Masken dient. Hierfür wurde die Transferstabspitze mit einer runden Öffnung von 13 mm Durchmesser ausgestattet, durch die das Aufdampfen der gewünschten Strukturen geschieht. Dieser Durchmesser entspricht dabei dem größtmöglichen Bereich, in dem die Spitzen innerhalb der Messkammer zur elektrischen Charakterisierung verfahren werden können (Beschrieben im Abschnitt zur el. Messkammer) Weiterhin trägt die Transferstabspitze noch zwei weitere Bohrungen, welche zur Zentrierung der Masken dienen.

Bei diesen Masken wurde wiederum das Prinzip verfolgt, den zu transferierenden Teil möglichst gering zu halten. Deswegen wurde für die Masken auf dünnes Molybdänblech zurückgegriffen, welches durch Punktschweißen mit den entsprechenden Zentrierstiften versehen wurde, welche in die passenden Öffnungen am

Transferstab greifen. Weiterhin ist ein kleines Stückchen eines ferromagnetischen Stahls ebenfalls durch Punktschweißen am Mo - Blech befestigt. Dieses ermöglicht, die Masken in der Schleusenkammer durch einen kleinen Permanentmagneten an einem Halter aus Glas zu befestigen.

Um eine Maske aus der Schleusenkammer heraus auf den Transferstab zu bewegen, wird der Transferstab direkt unter der Maske platziert und die Maske so weit abgesenkt, dass die Zentrierstifte in die passenden Öffnungen des Transferstabs gleiten. Dann kann durch Zurückziehen des Transferstabes die Maske vom Halter abgezogen werden und befindet sich nun auf dem Transferstab. So kann sie unter der im Hauptmanipulator befestigten und zum Aufdampfen durch ggf. nötige vorherige Präparationsschritte vorbereiten Probe in Position gebracht werden. Nun wird die Probe auf die bereitliegende Maske mit Hilfe der Probenklemmvorrichtung abgesenkt und das Aufdampfen kann beginnen. Nach dem Aufdampfvorgang wird die Probe wieder von der Maske abgehoben und die Maske kann wieder in die Schleusenkammer transferiert werden. Dort wird der Maskenhalter zunächst so ausgerichtet, dass die Maske mehr als 1 cm unterhalb des Halters positioniert wird. Durch Absenken der Probengarage nähert sich nun der Maskenhalter mit seinem Permanentmagneten der Maske an und diese wird bei einem Abstand von ca. 4 mm vom Magneten von der Transferstabspitze gehoben und steht dann zu einer weiteren Verwendung zur Verfügung.

2.5 Kammer zur elektrischen Charakterisierung

Da in vielen Systemen ein Oberflächenzustand signifikant zu den elektrischen Eigenschaften beiträgt oder andere an der Oberfläche lokalisierte Effekte auftreten [14, 44, 49, 52], sollte eine Kammer geschaffen werden, welche eine Vielzahl an elektrischen Charakterisierungen in situ unter UHV-Bedingungen ermöglicht. Als Messaufgaben kommen dabei beispielsweise in Frage:

- Aufnahme von Kennlinien von Dioden und Transistoren
- Bestimmung der Kapazität eines Dielektrikums und dessen Durchbruchspannung
- Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Zu diesem Zweck ist ein Vierspitzenprüfstand entstanden, bei dem jede Spitze unabhängig von den anderen unter Mikroskopkontrolle auf der Probe abgesenkt werden kann.

Probenbühne

Die Probe ruht bei der Messung auf einer Probenbühne aus Kupfer und wird durch eine Gabel aus Titan gehalten, welche auch zum Abheben der Probe vom Transferstab und zum Transfer auf die Probenbühne dient. Die Probenbühne selbst ist durch eine im Inneren verlaufende Kühlkapillare mit flüssigem Stickstoff kühlbar und mit zwei Heizelementen aus Mehrlochkeramiken heizbar. Dabei sorgt die hohe Wärmeleitfähigkeit des Kupfers für eine gleichmäßige Temperatur der gesamten Probe. Gemessen wird die Temperatur der Probe durch ein Thermoelement, welches sich im Inneren der Probenbühne direkt unterhalb der Position befindet, an der die Probe für die Messung zu liegen kommt. Der nutzbare Temperaturbereich ist nach unten durch die Kühlung beschränkt, welche im praktischen Betrieb Temperaturen bis -120 °C erreicht. Nach oben hin ist die Temperatur beschränkt durch Lötstellen, welche die Probenbühne mit der Kühlmittelleitung verbinden. Diese sollten, um zuverlässig vakuumdicht zu bleiben, nicht über 200 °C erhitzt werden. Da sich die Probenbühne außerhalb der Transferebene der Anlage befindet, und damit nicht direkt mit dem Transferstab erreicht werden kann, ist ein zusätzlicher Transferschritt erforderlich. Für diesen Transferschritt muss die Probe vom Transferstab mit einer Gabel,

welche aus Gründen der kontaminationsarmen Handhabung der Proben aus Titan gefertigt wurde, abgehoben werden, um mit einem Exzenter auf die tiefer gelegene Probenbühne abgesenkt zu werden.

Während des Transfers auf die Probenbühne wird die Probe durch die Schlitzte des Transferstabes am Herausfallen gehindert. Weiterhin dient die Transfergabel zum Andrücken und Fixieren der Probe auf der Probenbühne. Die Breite der Schlitzte in der Gabel ermöglicht es, Proben und Probenträger bis zu einer Dicke von 3 mm zu transferieren.

Nach dem Abschluss der elektrischen Messungen kann die Probe nach Entfernen der Kontaktnadeln wieder auf den Transferstab zurückgesetzt werden. Anschließend wird der Transferstab zurückgezogen und die Probe rutscht aus den Schlitzten heraus, so dass die Gabel aus dem Bewegungsbereich des Transferstabes entfernt werden kann.

Die Messspitzen

Die verwendeten Messspitzen sind kommerzielle Kontaktnadeln aus Wolfram mit einem spezifizierten Spitzenradius von 8 μm . Diese Nadeln werden außerhalb der Vakuumkammer mit Schlitten bewegt, welche ursprünglich für die präzise Positionierung von schweren optischen Aufbauten entwickelt wurden. Insbesondere der Schlitten welcher die Bewegung senkrecht zur Kammerwand ermöglicht, ist dabei ständig durch den von außen einwirkenden Luftdruck belastet, welche ein erhebliches Kippmoment auf die Lagerung des Schlittens einwirken lässt. Die anderen beiden Schlitten zur Positionierung parallel zur Probenoberfläche sowie zum Absenken der Nadeln tragen demgegenüber nur die Rückstellkraft des elastisch verformten Wellbalges und konnten deswegen ohne Verlust an Präzision deutlich schwächer dimensioniert werden.

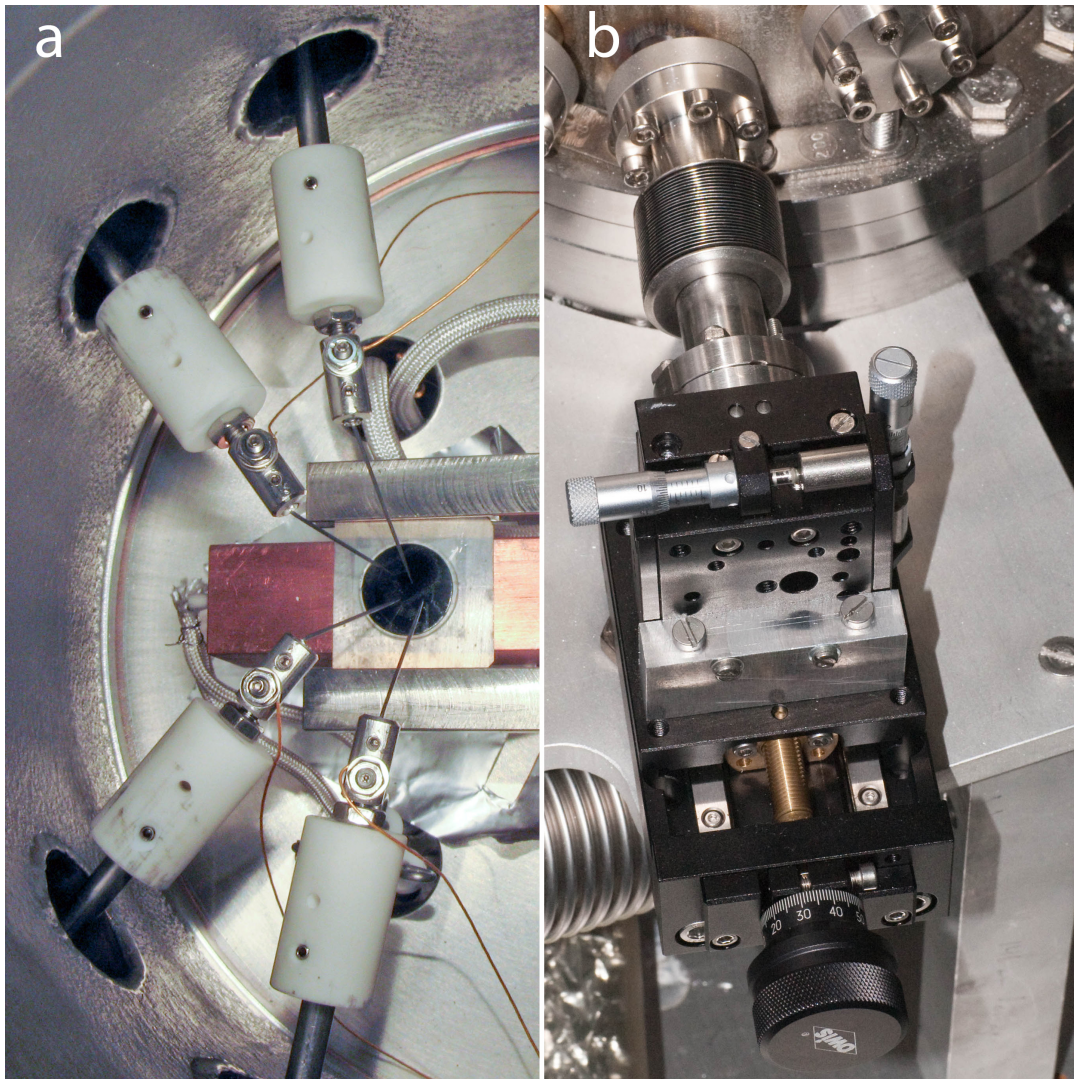


Abbildung 2.10: **Messaufbau im Inneren der Messkammer.** a: Die Messspitzen, welche sich unabhängig voneinander auf der Probe positionieren lassen. b: Die Ausrichtung und Positionierung der Messspitzen erfolgt luftseitig mittels Verschiebetischen und Membranbälgen. Gemeinsamer Träger für alle vier Positionierschlitten ist eine Platte aus hochfestem Aluminium, welche mit dem Bodenflansch der Kammer fest verschraubt ist. Diese Platte dient gleichzeitig als Träger der Kammer und ist über vier Stützen mit dem luftseitigen Rahmen der Anlage verbunden.

Am Ende der an der Kammer befestigten Membranbälge befinden sich Blindflansche, welche auf der Luftseite mit den Einstellschlitten verbunden sind. Auf der Innenseite tragen diese Blindflansche seitlich belüftete Sackgewinde zur Befestigung der Halter für die Messspitzen. Da diese Halter durch das Innere der Bälge und die 16 mm CF-Flansche verlaufen ergibt sich bei einer Dicke der Halter von 4 mm ein zugänglicher Verstellbereich auf der Probe von maximal 12 mm. Somit ist typischerweise mehr als die Hälfte der verwendeten Probengröße von 20 mm x 25 mm für die Messspitzen zugänglich. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NaCl-Proben mit einem Durchmesser von 13 mm ist nahezu die gesamte Probe mit den Messspitzen erreichbar.

Bedingt durch die 4 mm dünnen Halter, welche eine gewisse Flexibilität aufweisen, kommt es in Verbindung mit den Messspitzen aus dem harten, wenig flexiblen Wolfram bei thermischer Drift der Probenbühne hauptsächlich zu einer Verformung der Halter. Eine derartige Verformung auf mikroskopischen Längenskalen hat daher verglichen mit einer Verformung von Spitzen an einem starren Halter eine wesentlich geringere Drift der Messspitzen parallel zur Probenoberfläche zur Folge. In Verbindung mit Kontaktpads, wie sie in Kapitel 6 beschrieben sind, können daher Effekte durch das Rutschen der Kontaktnadeln auf der Probe in vielen Fällen vernachlässigt werden. Eine Ausnahme sind in diesem Fall mechanisch sehr empfindliche Substrate wie beispielsweise Glimmer. Für umfangreichere Messkampagnen auf Glimmersubstraten wäre es daher empfehlenswert, die Messkammer in der Form zu modifizieren, dass die Zuleitungen für die Kühlmittelzufuhr gegen solche aus thermisch nicht driftendem Material (z.B. Invar) ausgetauscht werden.

Die Messspitzen sind über eine Isolationsstrecke von 3 mm bestehend aus spanabhebend bearbeitbarer Keramik ("Macor") isoliert auf den Spitzenträgern montiert und werden mittels flexibler, isolierter Zuleitungen und einer Keramikdurchführung mit den eingesetzten Messgeräten verbunden. Eine Isolationsmessung des beschriebenen Aufbaus ergab keine mit den verwendeten Instrumenten (Alle elektrischen Messungen innerhalb der Kammer wurden mit dem Agilent 4155c Semiconductor Parameter Analyzer durchgeführt. Die praktisch nutzbare Auflösung bei Strommessungen liegt bei <10 pA.) messbaren Ströme durch die Isolation der Kammer, so dass derartige Messfehler bei der Auswertung von elektrischen Messungen in der beschriebenen Kammer nicht berücksichtigt werden müssen.

Es hat sich als ausreichend erwiesen, die Messkammer selbst nicht zu pumpen, sondern sie nur an die mit leistungsstarken Pumpen versehene Hauptkammer anzufanschen. Eine Druckmessung mit einer Ionisationsdruckmessröhre in der Messkammer fand zu Beginn des Aufbaus testweise statt, hat dabei das Erreichen von guten UHV - Bedingungen, und damit die vorangegangenen Überlegungen bestätigt. Anschließend wurde die Druckmessröhre aus der Messkammer wieder entfernt, um den Eintrag von Wärme und Licht durch diese Röhre in die Messkammer zu vermeiden.

Bedingt durch den großen Abstand der Probenbühne zur elektrischen Charakterisierung vom oberen Fenster der Messkammer war es erforderlich, den Arbeitsabstand des eingesetzten Stereomikroskops anzupassen. Zu diesem Zweck wurde im Inneren des Mikroskops eine Linse mit einer Brennweite von $f = -200$ mm eingesetzt. Diese Linse ermöglicht es, das Mikroskop mitsamt der Beleuchtung direkt auf das Fenster der Vakuumkammer aufzusetzen. Die durch die Einzellinse erzeugte chromatische Aberration ist dabei unbedeutend und die Abbildungsleistung ist weiterhin durch das Glas des Vakuumfensters limitiert.

Kapitel 3

Beschreibung der experimentellen Methoden

3.1 LEED

Die Beugung von niederenergetischen Elektronen im Bereich von typischerweise 10 eV bis 500 eV (engl. Low Energy Electron Diffraction, LEED) ist ein seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetztes [69], bewährtes und zuverlässiges Verfahren zur Charakterisierung von kristallinen Oberflächen. Die wesentlichen Gründe für diesen überragenden Erfolg der Elektronenbeugung als Forschungsmethode sind neben der verhältnismäßig einfachen und zuverlässigen Durchführbarkeit vor allem die folgenden: Die Eindringtiefe der Elektronen in das Substrat liegt bei nur wenigen Atomlagen [70], was diese Methode sehr oberflächenempfindlich macht. Zum zweiten liegt die De - Broglie - Wellenlänge solcher Elektronen in der Größenordnung der Atomabstände im Festkörper. Deswegen fungiert die Festkörperoberfläche als zweidimensionales Gitter, an welchem die Elektronen gebeugt werden. Die Beobachtung dieser Beugungsbilder auf einem Leuchtschirm oder mit Hilfe einer Ablenkeinheit in Verbindung mit einem Detektor erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur und die Morphologie der Oberfläche [71, 72].

Technisch realisiert wird die niederenergetische Elektronenbeugung, indem ein Strahl von Elektronen mit der gewünschten Energie senkrecht auf die Probe gerichtet wird. Dabei beträgt typischerweise der Strahldurchmesser auf der Probe 0,5 mm bis 1 mm. Die gebeugten Elektronen verlassen die Probe wieder und werden entweder nach einer Nachbeschleunigung auf einem Leuchtschirm dargestellt ("konventionelles" LEED) oder durch eine Scaneinheit abgelenkt und mit

einem Channeltron als Elektronendetektor detektiert (SPA-LEED) [73]. Eine Sonderform des konventionellen LEED ist das sogenannte MCP-LEED oder auch Channelplate-LEED mit einer Elektronenvervielfachung vor dem Detektor. Ein solches MCP-LEED erlaubt die Untersuchung von Oberflächen mit drastisch reduzierten Strahlströmen. Es bietet sich vor allem zur Untersuchung von Oberflächen an, welche sehr empfindlich auf Elektronenbeschuss sind, wie etwa manche organischen Moleküle. Ebenso eignet sich das MCP-LEED zur Untersuchung von schwach leitfähigen Proben bis hin zu Isolatoren, da die ansonsten entstehende Aufladung der Probe unterbleibt oder zumindest erst stark verzögert auftritt. Genutzt wurde diese Eigenschaft bei der Untersuchung der NaCl - Substrate und der darauf gewachsenen dünnen Schichten.

3.1.1 Ewaldkonstruktion

Eine gängige und dabei sehr anschauliche Methode zur grafischen Ermittlung von auftretenden Beugungsreflexen ist die Ewaldkonstruktion [74].

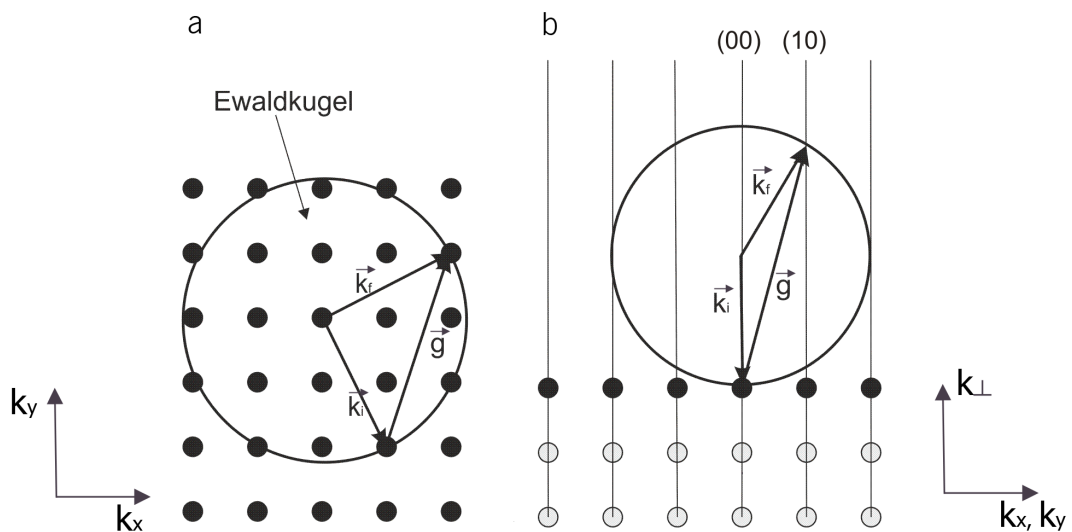


Abbildung 3.1: **Ewaldkonstruktion** a: Ansicht von oben mit Blick auf das Kristallgitter b: Blick parallel zur Oberfläche, die Stangen des reziproken Gitters stehen senkrecht zur Oberfläche. An den Schnittpunkten der Ewaldkugel mit dem reziproken Gitter sind die Bedingungen Energieerhaltung und Impulserhaltung erfüllt und es treten daher Beugungsreflexe auf.

Diese Konstruktion findet im sog. *reziproken Gitter* statt. Das reziproke Gitter ist das Gitter, welches sich durch Fouriertransformation des Kristallgitters im Realraum ergibt. Aus der Quantenmechanik ist nun aber bekannt, dass die

räumliche Fouriertransformation von der Ortsdarstellung in die Impulsdarstellung wechselt. Dementsprechend wird das reziproke Gitter auch als Gitter im Impulsraum bezeichnet.

Die Ewaldkonstruktion ist nun eine Anwendung von Energieerhaltung und Impulserhaltung, wobei die Impulserhaltung im reziproken Raum durch das Erfüllen der Bragg-Bedingung grafisch dargestellt wird. Diese Bedingung besagt, dass die Differenz aus Wellenvektor der einfallenden Welle und Wellenvektor der fortlaufenden Welle ein reziproker Gittervektor sein muss. Im Realraum entspricht dies der bekannten Bedingung für konstruktive Interferenz, die erfüllt ist, wenn der Gangunterschied von an zwei Gitterebenen reflektierten Wellen einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht:

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$$

$$|| \vec{k}_i || = || \vec{k}_f || \sim \sqrt{E}$$

$$\Delta \vec{k} = \vec{G}$$

Eine weitere Eigenschaft des reziproken Gitters ist, dass die Gitterpunkte für die Betrachtung der niederenergetischen Elektronenbeugung zu Stangen senkrecht zur Oberfläche verschmelzen. Das ist dadurch bedingt, dass die Elektronen nur eine sehr begrenzte Eindringtiefe in den Kristall besitzen und so nur die obersten Atomlagen berücksichtigt werden. Die so aufgehobene Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche liefert aus Sicht der eintreffenden Elektronen ein Gitter, welches in z - Richtung durch eine Deltafunktion angenähert werden kann, die nach Fouriertransformation einen konstanten Wert liefert, der grafisch durch die genannten Stangen dargestellt wird.

Die Konstruktion selbst erfolgt nun, indem zunächst der einlaufende Wellenvektor so eingezeichnet wird, dass er eines der Streuzentren an der Oberfläche trifft. Als nächster Schritt wird eine Kugel, die *Ewaldkugel*, in die Konstruktion eingezeichnet, deren Mittelpunkt der Beginn des einlaufenden Wellenvektors ist und deren Radius der Länge dieses Wellenvektors entspricht. Der Grund für diese Kugel ist die Energieerhaltung, da für diese Betrachtung der Beugung nur elastisch gestreute Elektronen berücksichtigt werden.

Dort, wo die so eingezeichnete Ewaldkugel weitere Stangen des reziproken Gitters schneidet, ist einerseits die Bragg-Bedingung erfüllt, welche besagt, dass die Differenz aus einlaufendem und auslaufendem Wellenvektor ein reziproker Gittervektor sein muss, und weiterhin ist die Energieerhaltung erfüllt. So können nun sämtliche zu erwartenden Beugungsreflexe grafisch als Schnittpunkte von Ewaldkugel und den Stangen des reziproken Gitters ermittelt werden.

Weiterhin macht die Ewaldkonstruktion noch zwei andere Aspekte der Beugung anschaulich:

Der Durchmesser der Ewaldkugel $|\vec{k}_i|$ skaliert mit der Quadratwurzel der Energie der verwendeten Elektronen. Daher nimmt mit zunehmender Energie die Zahl der beobachtbaren Reflexe zu. Höhere Beugungsordnungen erscheinen auf dem Schirm. Allerdings geht aufgrund der begrenzten Auflösung des Leuchtschirmes und der Fokussierung des Instrumentes die Detailauflösung in den einzelnen Reflexen möglicherweise zurück.

Im Vergleich zur Elektronenbeugung ist die Beugung von Röntgenstrahlen weniger oberflächensensitiv, da Röntgenstrahlen tiefer in den Kristall eindringen. Dies hat zur Folge, dass der Kristall bei der Ewaldkonstruktion nicht mehr als zweidimensional angesehen werden kann. Zeichnerisch macht sich das dann im reziproken Raum dadurch bemerkbar, dass anstatt der Gitterstangen wieder diskrete Gitterpunkte auftreten. Somit trifft die Ewaldkugel nicht mehr an so vielen Punkten auf das reziproke Gitter. Die Zahl der Beugungsreflexe ist somit im Vergleich zur Elektronenbeugung deutlich reduziert.

Wird an Stelle des konventionellen, optischen LEED das höher auflösende SPA-LEED [73] verwendet, so ist die Ewaldkonstruktion in einer Beziehung anzupassen: Die elektrostatische Scaneinheit des SPA-LEED bewegt neben den auslaufenden Elektronen auch den einlaufenden Strahl. Auf diese Weise wird das Beugungsbild abgerastert. Um dieses zeichnerisch zu berücksichtigen, wird der Radius der Ewaldkugel verdoppelt und als neuer Mittelpunkt der Ewaldkugel, der Auftreffpunkt der Elektronen auf die Festkörperoberfläche verwendet. Auf diese Weise reduziert sich unmittelbar auch die Verzerrung des Beugungsbildes. Neben der höheren Auflösung, als diese der Leuchtschirm bietet und der genaueren quantitativen Information über die Intensität der Beugungsreflexe ist diese reduzierte Verzerrung einer der großen Vorteile des SPA-LEED.

3.2 Röntgenbeugung

Die Beugung von Röntgenstrahlen ist eine der ältesten und über die letzten Jahrzehnte eine der bewährtesten und erfolgreichsten Methoden zur Bestimmung von Kristallstrukturen und Abständen im mikroskopischen Bereich [75].

Bedingt durch die große Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das zu untersuchende Material ist die Röntgenbeugung zunächst eine volumensensitive Methode. Eine Oberflächensensitivität lässt sich dabei, wenn diese gewünscht ist, beispielsweise durch einen streifenden Einfall der Strahlung erzielen, wodurch der Weg der Röntgenstrahlung durch die zu untersuchende oberflächennahe Schicht verlängert wird und Totalreflexion auftritt..

Hierzu wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung beschossen und die von der Probe gebeugte Strahlung wird anschließend detektiert und analysiert. Die in Kapitel 4.3.1 dargestellten Ergebnisse wurden zum einen als Reflektometriemessung und zum anderen als Θ - 2Θ - Scan durchgeführt. Die Reflektometriemessung ermöglicht dabei, eine Bestimmung der Schichtdicke des Films wie auch Aussagen über die Rauigkeit von Grenzfläche und Oberfläche. Komplementär dazu liefert die Messung der Bragg-Reflexion im Θ - 2Θ - Scan Informationen zur Schichtdicke und zur Struktur des Filmes. Durchgeführt wurden die Messungen mit einem kommerziell gebauten Röntgendiffraktometer. Damit waren keine speziellen experimentellen Aufbauten erforderlich.

3.3 Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen (LEEM)

Die Elektronenmikroskopie mit langsamen Elektronen (Low Energy Electron Microscopy, LEEM) [76, 77] wurde im Rahmen dieser Arbeit für einige ergänzende und zu den hauptsächlich verwendeten Methoden komplementäre Messungen verwendet. Zentrales Prinzip ist die direkt abbildende Mikroskopie mit Elektronen, deren Energie nur wenige eV beträgt. [78] Im Realraum abbildende Elektronenoptik erfolgt üblicherweise mit schnellen Elektronen, da so die Zeit, in der die Coulombabstoßung im Elektronenstrahl wirksam ist, minimiert wird. Um dieser Herausforderung zu begegnen, sowie um die Eindringtiefe der Elektronen so weit zu reduzieren, dass eine hinreichende Oberflächensensitivität erreicht wird, arbeitet der Großteil des elektronenoptischen Systems bei Elektronenenergien in der Größenordnung von 20 keV. Ausschließlich im direkten Umfeld der Probe wird mit langsamen Elektronen gearbeitet. Zur Folge hat das extreme elektrische Feldstärken in Probennähe, da das erforderliche Abbremsen der Elektronen auf einer Strecke von nur 1 mm erfolgt.

Eine besondere Eigenschaft dieser Methode ist, dass die Messung mit Videozeitauflösung in Echtzeit erfolgt und so Oberflächeneffekte vom Experimentator direkt visuell verfolgt werden können. Zum Einsatz kam ein kommerziell vertriebenes PEEM/LEEM-System des Anbieters Elmitec.

3.4 Rasterkraftmikroskopie

Im Gegensatz zur im reziproken Raum messenden Röntgen- und Elektronenbeugung liefert die Rasterkraftmikroskopie als direkt abbildendes Verfahren Informationen zur Morphologie im Realraum. Damit bildet sie eine ideale Ergänzung zur Elektronenbeugung, so dass die Kombination beider Messmethoden umfangreiche Informationen über das zu untersuchende System liefert.

Die Rasterkraftmikroskopie ist wie der Name bereits andeutet ein rasterndes Verfahren, bei dem die Oberfläche nach und nach durch eine möglichst atomar spitze Sonde abgetastet wird. [79]

Es existieren verschiedene Verfahren, die Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche herbeizuführen bzw. diese zu messen. Allen diesen Methoden gemein ist, dass die Messspitze am Ende eines elastischen Armes des sog. *Cantilevers* befestigt ist. Dieser Cantilever ist in den meisten Fällen rückseitig verspiegelt. Diese Verspiegelung macht es möglich, die elastische Verformung des gesamten Cantilevers mit Hilfe eines Lichtzeigers berührungslos auf einen Vierquadrantendetektor zu übertragen und so die Auslenkung des Cantilevers aus der Ruhelage mit großer Präzision und gleichzeitig mit großer zeitlicher Auflösung zu detektieren.

Für alle AFM-Messungen, welche im Folgenden vorgestellt werden, kam das Mikroskop *Dimension 3100* der Firma Veeco zum Einsatz. Das Mikroskop ist fest installiert in einer Abschirmbox zum Schutz vor elektromagnetischen Wellen sowie vor schnellen Temperaturänderungen, welche zu einer Drift zwischen Probe und Scanner führen würden. Weiterhin dient diese Box als Staubschutz. Gegen mechanische Schwingungen als weitere erhebliche Quelle möglicher Bildstörungen ist das Instrument durch eine Kombination aus Luftfedern und dämpfenden Silikonmatten abgeschirmt. Als Basis des eigentlichen Instrumententrägers dient eine schwere Granitplatte, welche ebenfalls zur Verminderung von mechanischen Schwingungen beiträgt. Die Qualität dieser Dämpfungsmaßnahmen wird eindrucksvoll dadurch belegt, dass selbst ein Öffnen und Schließen der Schutzbox bei laufendem Mikroskop nicht zu sichtbaren Bildstörungen führt. Die Auswertung der gewonnenen Daten wurde mit der Software WSXM durchgeführt [80], welche alle zur Charakterisierung der Proben und zur Bestimmung von Aufdampfzeiten benötigten Funktionen bereitstellt.

3.5 Elektrische Charakterisierung

3.5.1 Methoden der Kontaktierung

Bei der elektrischen Charakterisierung werden üblicherweise verschiedene Methoden verwendet, um dünne Schichten zu kontaktieren:

Zweipunktmessung

Die Kontaktierung mit Hilfe von zwei das zu untersuchende Objekt kontaktierender Objekte wie etwa leitfähigen Nadeln ist das einfachste und am schnellsten durchzuführende Verfahren, elektrische Eigenschaften zu untersuchen aber leider auch das ungenaueste aller dieser möglichen Verfahren. Ursache hierfür ist die Serienschaltung von Zuleitungen, Messspitzen, evtl. vorhandenen Klemmen und der Probe selbst. Während die Strommessung davon unberührt bleibt, ist die Messung der an der Probe anliegenden Spannung durch die parasitären Widerstände von Zuleitungen und Kontaktierungsmaterial beeinflusst. Daher ist bei derartigen Messungen der Widerstand dieser Komponenten einerseits durch ausreichend große Leiterquerschnitte zu minimieren und andererseits im Stromkreis separat zu untersuchen und dann bei der Bestimmung des Widerstandes der Probe entsprechend zu berücksichtigen.

Vierpunktmessung

Vorteil einer Messung der Leitfähigkeit mit Hilfe von vier Kontakten ist die Trennung von Strom- und Spannungsmessung. Auf diese Weise wird der Einfluss des Widerstandes der Zuleitungen sowie von Kontakten und der Kontaktierung der Probe minimiert. Einziger zu erwähnender systematischer Fehler ist der Innenwiderstand der Spannungsmessung, welcher aber in vielen Fällen um mehrere Größenordnungen über dem Widerstand der Probe liegt und deswegen oft vernachlässigt werden kann. Ein weiterer Nachteil kann bei mechanisch sehr empfindlichen Proben sein, dass durch das Absetzen der Kontakte auf die Probe diese geschädigt werden kann. Beispielsweise bei Substraten aus Glimmer kommt es bei geringsten Bewegungen zwischen Kontaktspitze und Probe schon zu Brüchen in den obersten Schichten des Glimmersubstrates, welche zu Verlusten des Kontaktes zwischen dem zu untersuchenden Metallfilm und der Kontaktnadel führen können.

Kontaktierung mittels Kontaktpads

Bei der Untersuchung ultradünner Wismutfilme hat es sich als notwendig erwiesen, zusätzlich zum zu untersuchenden Film noch Kontaktpads aufzudampfen. Ursache dafür sind die hohen Stromdichten, die in unmittelbarer Nähe zu den Messspitzen auftreten und die schließlich zum Versagen des Filmes führen. Um den Strom zwischen zwei benachbarten Pads in einen spezifischen Widerstand bzw. in einen Flächenwiderstand umrechnen zu können, wurde zunächst als Modellvorstellung der Film in eine Anzahl von parallel geschalteten Teilflächen aufgeteilt und aus den Widerständen der Teilflächen der Gesamtwiderstand errechnet. Im nächsten Schritt wurden die Teilflächen verkleinert und entsprechend die Anzahl der Teilflächen erhöht. Für den Grenzübergang hin zu unendlich vielen, unendliche schmalen Teilflächen ließ sich so ein Korrekturfaktor errechnen, der den gemessenen Widerstand zwischen zwei Kontaktpads ins Verhältnis zum Widerstand des unmittelbar zwischen den Kontaktpads gelegenen Teil des Filmes setzt.

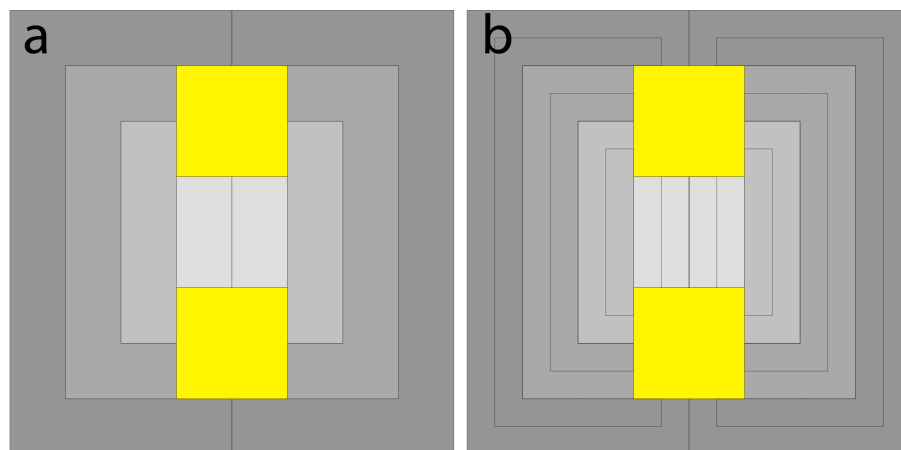


Abbildung 3.2: Die Zerlegung des Filmes in parallelgeschaltete Streifen mit bekanntem Widerstand zwecks Errechnung des Korrekturfaktors zur Berücksichtigung des Stroms der außerhalb der kürzesten Verbindung der beiden Kontaktpads fließt. a: Zerlegung des Zwischenraumes in 2 parallelgeschaltete Streifen. b: Zerlegung in vier Streifen. Gelb sind die Kontaktpads aus Gold dargestellt, welche den Strom in den zu untersuchenden Film einleiten.

Eine analytische Betrachtung des beschriebenen Grenzüberganges liefert dabei einen Korrekturfaktor für den Widerstand von 0,5, was bedeutet, dass der Widerstand, der zwischen den zwei Pads auf einem weit ausgedehnten Film ge-

messen wird, genau halb so groß ist, als würde der Strom nur im zwischen den Kontaktpads liegenden Teil des Filmes fließen.

Spezifischer Widerstand und Flächenwiderstand

Um verschieden dicke Wismutschichten untereinander vergleichen zu können, ist es erforderlich, die Schichtdicke bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit ist es, aus dem gemessenen Widerstand zwischen den Kontaktpads den spezifischen Widerstand des Wismutfilmes unter Berücksichtigung der im vorhergehenden Abschnitt genannten Korrektur zu berechnen. Der spezifische Widerstand ρ wird in der Praxis meist in der Einheit Ωcm angegeben und entspricht dem Widerstand eines Würfels von 1 cm Kantenlänge aus dem zu beschreibenden Material, der an zwei gegenüberliegenden Seiten vollflächig kontaktiert ist.

Der ebenfalls bei der Beschreibung der elektrischen und elektronischen Eigenschaften dünner Filme gern genutzte Flächenwiderstand R_{\square} ist durch die Beziehung $R_{\square} = \frac{\rho}{d}$ definiert, wobei d die Schichtdicke des zu beschreibenden Filmes ist. Die Einheit des Flächenwiderstands ist Ω . Anschaulich vorstellbar ist der Flächenwiderstand als der Widerstand eines quadratischen Filmes, welcher an zwei gegenüberliegenden Seiten des Quadrates über die gesamte Länge der Seiten kontaktiert ist. Im Falle einer derartigen Probengeometrie ist der Widerstand unabhängig von der Größe dieses Quadrates. Um diese ohnehin bereits gegebene Anschaulichkeit des Flächenwiderstandes weiter zu erhöhen, wurde anstatt der Basiseinheit Ω die abgeleitete Einheit $\Omega\text{cm}/\text{nm}$ verwendet, die durch einfaches Kürzen der Einheiten mit der Dimension einer Länge als von der Dimension her identisch mit der Basiseinheit erkannt werden kann.

3.5.2 Experimenteller Nachweis halbleitender Eigenschaften

Ziel der Arbeit ist es, den Übergang vom metallischen zum halbleitenden Verhalten von Wismut zu untersuchen und - falls ein solcher Effekt existiert - diesen sicher nachzuweisen. Verschiedene Methoden existieren, um metallische von halbleitenden Eigenschaften zu unterscheiden.

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

In einem Metall sind in großer Anzahl freie Ladungsträger vorhanden, die sich entsprechend dem vereinfachten, aber zum Verständnis ausreichenden Modell des freien Elektronengases bewegen. Erhöht man nun die Temperatur des Metalls, so verstärken sich die Schwingungen der im Kristallgitter gebundenen Atomrümpfe um die Ruhelage. Diese Gitterschwingungen, welche in einem semiklassischen Modell als Quasiteilchen (Phononen) angesehen werden können, stoßen mit den sich bewegenden Elektronen. Durch mit steigender Temperatur zunehmende Elektron-Phonon-Stöße wird die Beweglichkeit der Elektronen als Ladungsträger herabgesetzt, die Leitfähigkeit nimmt ab.

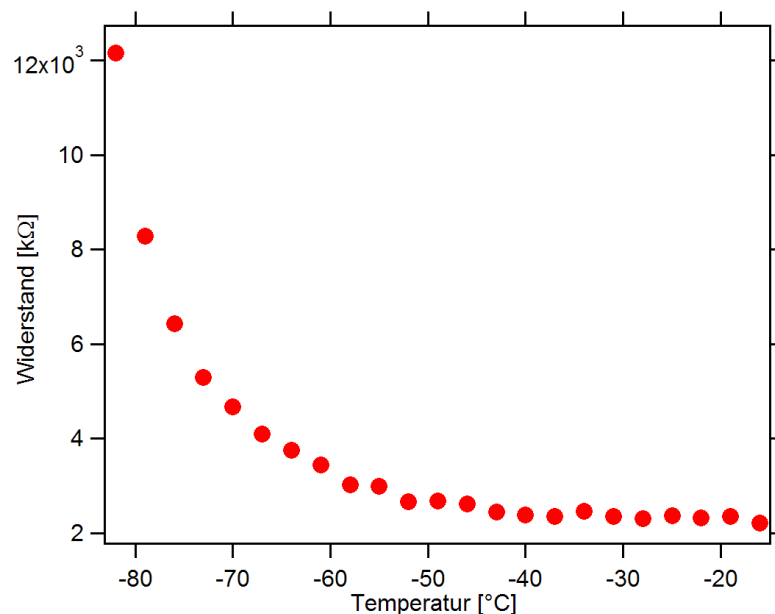


Abbildung 3.3: **Experimentell bestimmter Widerstand einer Siliziumprobe in Abhängigkeit von der Temperatur.** Wie für einen Halbleiter zu erwarten nimmt der Widerstand mit zunehmender Temperatur ab.

Im Gegensatz dazu ist die Leitfähigkeit eines Halbleiters durch seinen Gehalt an Elektronen und Löchern und deren Beweglichkeit gegeben: Löst sich ein Elektron von einem Atom ab, so ist das zurückbleibende Atom zunächst positiv geladen; aus der Sicht einer kontinuierlichen Elektronenverteilung besteht dort nun ein "Loch". Wird dieses Loch durch ein vom Nachbaratom stammendes Elektron aufgefüllt, so ist dann dieses Nachbaratom nun positiv geladen und die Position des Loches damit um eine Atomposition im Kristallgitter gewandert. Das Loch kann so als positiver Ladungsträger zum Ladungstransport beitragen. Derartige Paare von Elektronen und Löchern werden bei zunehmender Temperatur thermisch aktiviert gebildet, was bedeutet, dass die Ladungsträgerdichte und damit die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur exponentiell zunimmt. Abb. 3.3 zeigt beispielhaft die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einer Siliziumprobe. Durch diese Testmessung, konnte die Eignung der zuvor neu aufgebauten Anlage zum Erkennen eines Halbleiters demonstriert werden.

Einfluss von Licht auf die Leitfähigkeit

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Elektron-Loch-Paare können auch durch das Bescheinen eines Halbleiters mit Licht erzeugt werden. Demgegenüber verändert sich die Leitfähigkeit eines Metalls nicht bei Beleuchtung. Da die Kammer zur Überprüfung der Kontaktierung stets beleuchtet war, waren die Lichtverhältnisse während aller Messungen für diese Arbeit nahezu konstant. Insbesondere während der einzelnen Messzyklen waren die Lichtverhältnisse unverändert, so dass Effekte durch die Kammerbeleuchtung nicht relevant sind.

Spektroskopische Methoden

Derartige Methoden, wie beispielsweise die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (Angular Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, ARUPS), haben das Ziel, die Bandstruktur der zu untersuchenden Probe direkt abzubilden. Dazu wird die Probe mit monochromatischem UV-Licht bestrahlt und die von der Probe aufgrund des Photoeffektes ausgelösten Elektronen werden nach Energie und Winkelverteilung analysiert. Auf diese Weise ist es möglich, Bandlücken in der Bandstruktur, die auf einen Halbleiter hinweisen, zu erkennen und quantitativ zu vermessen.

Für die in Kapitel 6 dargestellten experimentellen Befunde, wurde die Methode der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes gewählt.

Kapitel 4

Präparation epitaktischer Wismutfilme auf Silizium

Epitaktische Wismutfilme und - zum Vergleich mit vorher publizierten Ergebnissen - nicht epitaktisch gewachsene Wismutfilme im Bereich von 8 nm Dicke bis hin zu 80 nm Dicke sind Gegenstand der elektrischen Charakterisierungen dieser Arbeit. Es ist daher zwingend erforderlich, Filme höchster Qualität reproduzierbar präparieren zu können.

Das Wachstum von Wismut auf Silizium - hier insbesondere auf Si (100) - ist in der Vergangenheit ausführlich untersucht worden, und in zahlreichen Publikationen beschrieben. Im Vergleich dazu existieren zum ebenfalls epitaktischen Wachstum auf Halogeniden noch wenige Veröffentlichungen [81,82], von denen die aktuellste im Rahmen dieser Arbeit entstanden ist. Nicht-epitaktisch gewachsene und daher polykristalline Wismutfilme lassen sich hingegen auf Substraten, die keinerlei kristalline Ordnung vorgeben, problemlos durch Aufdampfen bei Raumtemperatur auf die gereinigte Oberfläche präparieren.

Wismut wächst auf Silizium in der energetisch bevorzugten (111) - Orientierung, sowohl auf Si (111) [83,84] als auch auf Si (100) [85,86]. Bedingt durch die hexagonale Symmetrie von Si (111) kann das ebenfalls hexagonal wachsende Wismut in einer einzigen Ausrichtung am Silizium orientiert wachsen. Auf der Si (100) - Fläche mit ihrer rechtwinkligen Symmetrie wächst das Wismut in zwei um 90° gegeneinander rotierten Domänen. Aufgrund des größeren Aufwands, einen epitaktischen Film höchstmöglicher Qualität auf der Si (100) - Fläche zu wachsen (vgl. Kapitel 4.1) im Vergleich zum (111) - orientierten Silizium, wurde für diese Arbeit die Si (111) - Fläche als Substrat gewählt. Daher wird hier auf die Präparationsmöglichkeit auf der (100) - Fläche nur der Vollständigkeit halber

eingegangen, um anschließend das Wachstum auf der (111) - Oberfläche detaillierter zu beschreiben. An diesem System wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt und die Filme erreichten schließlich ohne einen Kühschritt in der Präparation ein Qualitätsniveau, welches gegenüber denen auf der (100) - Fläche in keiner Weise abfällt.

4.1 Das Wachstum von Wismut auf Silizium (100)

Auf der Si (100) - Fläche wächst das Wismut bedingt durch die rechtwinklige Orientierung des Silizium-Substrates in zwei um 90° gegeneinander verdrehten Domänen mitsamt ihren Spiegeldomänen. Im LEED-Beugungsbild äußert sich dieses durch ein zwölfzähliges Beugungsbild erster Ordnung, das dadurch zustande kommt, dass die sechs Reflexe besagter erster Ordnung um 90° verdreht ein zweites Mal sichtbar werden. Da die Reihenabstände von Si (100) und von Wismut (111) nur 2,3 % von einem 11:13 - Verhältnis abweichen, wächst der Wismutfilm zu Beginn des Wachstums zunächst verspannt auf und bei einigen nm Schichtdicke entsteht an der Grenzfläche ein Versetzungsnetzwerk, welches die Verspannung abbaut und das epitaktische Wachstum des Wismuts auf dem Silizium ermöglicht.

Dieses Versetzungsnetzwerk erfordert für einen epitaktischen Film jedoch eine Mindestdicke von einigen Nanometern. Hattab et al. haben 2008 folgende Abfolge von Präparationsschritten für einen Wismutfilm auf der Si (100)-Fläche publiziert:

1. Präparieren einer atomar sauberen Oberfläche der Probe und anschließendes Abkühlen auf 150 K
2. Aufdampfen von 6 nm Wismut bei einer Temperatur von 150 K
3. Tempern der Probe bei einer Temperatur von 450 K
4. Aufdampfen von weiterem Wismut bei einer Probertemperatur von 450 K

Die auf diese Weise entstandenen Wismutfilme haben an der Oberfläche eine äußerst geringe Rauigkeit von weniger als 1 nm (rms) und Korngrenzenabstände im Bereich von 1 μm und darüber [85, 86].

4.2 Wismut auf Silizium (111)

4.2.1 Die Silizium (111) - (7x7) - Ausgangsfläche

Ausgangspunkt bei der Betrachtung der Si (111) - Oberfläche ist die *truncated bulk*-Fläche, welche - wie der Name bereits andeutet - durch das (gedankliche) Spalten eines Siliziumkristalls entsteht. Eine solche Oberfläche ist jedoch energetisch sehr ungünstig, da sie bedingt durch die Diamantstruktur des Kristallgitters von Silizium eine freie Bindung pro Atom aufweist. Um diese freien Bindungen abzusättigen, rekonstruiert die Oberfläche. Dies bedeutet, dass die Oberflächenatome Bindungen mit Nachbaratomen eingehen, wodurch die Zahl der freien Bindungen abgesenkt wird, was die rekonstruierte Oberfläche gegenüber der unrekonstruierten energetisch erheblich günstiger macht.

Die sicherlich bekannteste Rekonstruktion der Si (111) - Fläche ist die (7x7) - Rekonstruktion. Zur Entstehung dieser Rekonstruktion ist eine Aktivierungsenergie erforderlich, die der Oberfläche durch Heizen auf über 500 °C zugeführt wird. Somit führt eine Reinigung der Oberfläche durch Abdampfen des Oxids und der oberen Lagen bei Temperaturen über 1200 °C zwangsläufig zur Ausbildung der (7x7) - Rekonstruktion, weswegen die so rekonstruierte Fläche Ausgangspunkt aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen auf dem Si (111) - Substrat ist. Zum Einsatz kamen bei der Untersuchung des Wachstums von Bi auf Si (111) Proben mit den Abmessungen 20 mm x 25 mm des Anbieters Siliziumbearbeitung Andrea Holm. Die Proben wurden aus dem Wafer mit den Abmessungen 102 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke manuell ausgeschnitten, anschließend mehrfach mit Ethanol abgewischt und vor dem weiteren Präparieren mehrere Stunden lang zunächst im Hochvakuum und schließlich im UHV ausgegast.

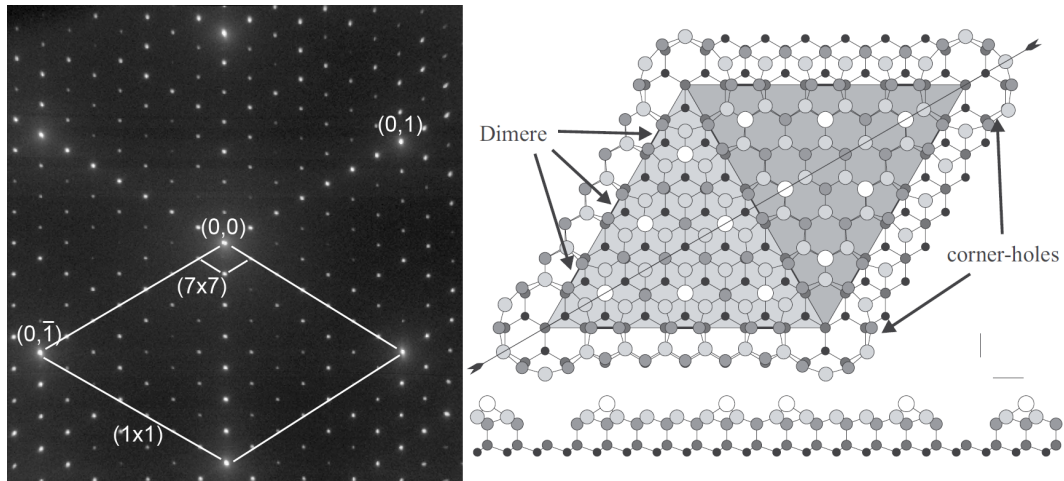


Abbildung 4.1: Links: SPA-LEED-Beugungsbild einer (7x7) - rekonstruierten Si (111) - Oberfläche $E=92$ eV, rechts Einheitszelle der Rekonstruktion nach dem Strukturmodell von Takayanagi. Rechte Teilabbildung entnommen aus [87].

Nach dem 1985 publizierten und noch bis heute als gültig angesehenen Strukturmodell von Takayanagi [88] besteht die Si (111) - Einheitszelle aus 102 Atomen. Damit enthält sie einige zusätzliche Atome verglichen mit der *truncated bulk*-Geometrie gleichen Flächeninhalts. Energetisch ist die rekonstruierte Fläche gegenüber der unrekonstruierten Oberfläche trotz der höheren Atomdichte in der obersten Lage jedoch erheblich günstiger, da anstatt 98 nur noch 39 unabgesättigte Bindungen pro Oberflächen - Einheitszelle vorliegen. Diese Einheitszelle mit ihren Gittervektoren von $26,88 \text{ \AA}$ Länge ist begrenzt durch die vier *corner holes* an den Ecken der Überstruktur. Weiterhin ist die Einheitszelle geteilt in zwei Hälften, von denen eine einen Stapelfehler enthält, der daran zu erkennen ist, dass die beiden Lagen der Si-Doppellage übereinander anstatt gegeneinander versetzt angeordnet sind. Abb. 4.1 zeigt ein mittels SPA-LEED aufgenommenes Beugungsbild dieser Fläche und eine Darstellung der beschriebenen Atomanordnung nach dem Modell von Takayanagi.

4.2.2 Wismut auf der Si (111) - Fläche

Auf der Si (111) - Oberfläche wächst Wismut ebenfalls in der energetisch bevorzugten (111) - Orientierung. Im Gegensatz zum Wachstum auf Si (100) hat es sich aber aufgrund des besser erfüllten epitaktischen Verhältnisses der Gitterkonstanten von Wismut und Silizium als ausreichend erwiesen, die Deposition bei Raumtemperatur durchzuführen [14, 89–91]. Die dabei entstehenden Filme zeigen im konventionellen LEED eine durch das Instrument limitierte Schärfe der Reflexe. Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop zeigen jedoch eine noch vorhandene Rauigkeit in der Größenordnung von 1 - 2 nm und eine Zusammensetzung aus verschiedenen großen, pyramidenförmigen Kristalliten mit einer Ausdehnung von 50 nm bis über 200 nm. Eine AFM-Aufnahme eines solchen, bei Raumtemperatur gewachsenen Filmes mit einer Schichtdicke von 20 nm zeigt Abb. 4.5a: Zu sehen sind die typischen dreieckigen Wismut-Kristallite, wie sie in größerer Form auch im Falle eines Filmes auf Si (100) und auf NaCl beobachtet wurden. Allerdings existiert im Gegensatz zu Filmen auf Si (100) nur eine Domäne mitsamt ihrer um 180° verdrehten Zwillingsdomäne. Dies korrespondiert auch mit dem LEED-Bild, welches im Gegensatz zu Beugungsbildern von Wismut auf der Si (100) - Fläche eine sechszählige Symmetrie aufweist. Ursache für diese sechszählige Symmetrie ist die ebenfalls als hexagonal anzusehende Struktur der Si (111) - Oberfläche, welche die Orientierung des Wismutfilms vorgibt.

Die Existenz der Si (111) - (7x7) - Rekonstruktion unter dem Wismutfilm

Arbeiten von Nagao und Hasegawa berichten, dass aus Messungen mittels Elektronenbeugung und Rastertunnelmikroskopie zu Beginn des Wachstums gefolgert wurde, es sei anzunehmen, dass die (7x7) - Rekonstruktion unterhalb des geschlossenen Wismutfilmes weiter existiert und nicht zerstört wird [84]. Dort wurde für das beginnende Filmwachstum in Übereinstimmung mit den Messungen von Kammler et al. [89] im Fall von Schichtdicken unter 3 - 4 nm die Entstehung einer pseudokubischen Phase berichtet, welche dann schließlich bei größeren Schichtdicken einen Phasenübergang hin zur rhomboedrischen Kristallstruktur durchgeht. Dieser Phasenübergang erfolgt während des Wachstums einer einzigen weiteren Bilage, wie es die bei RT aufgenommene LEEM-Sequenz in Abb. 4.2 zeigt.

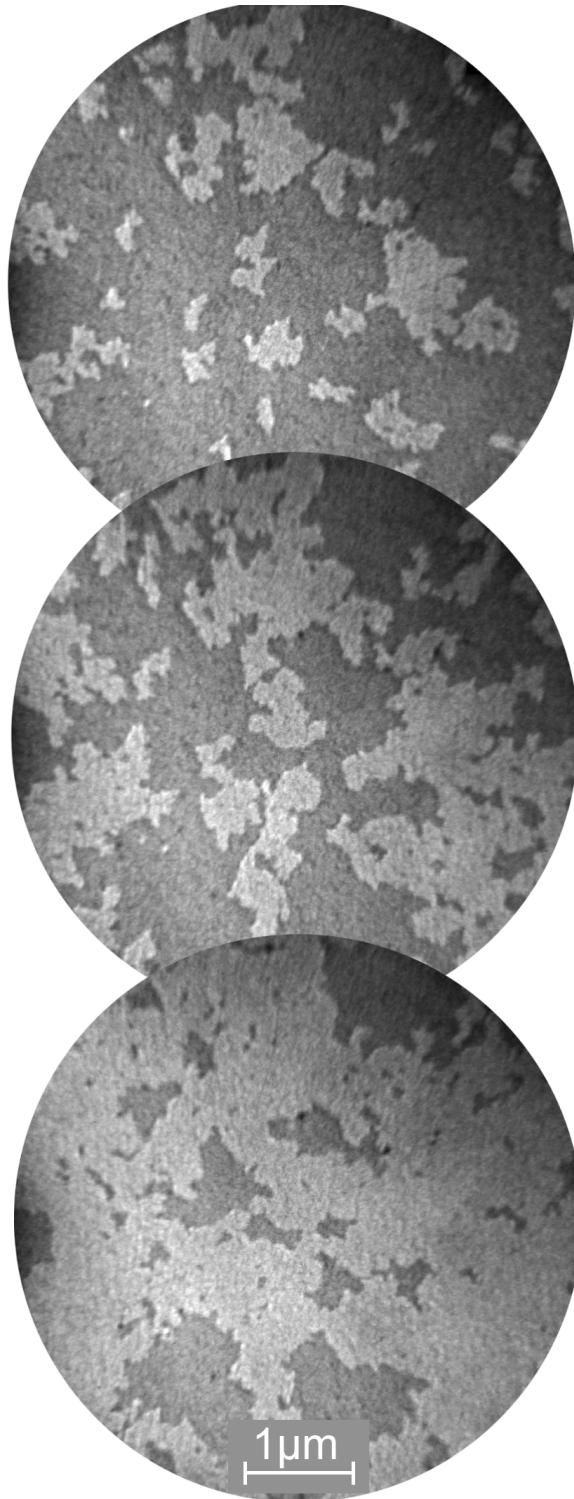


Abbildung 4.2: **Der Übergang von der pseudokubischen Phase zur rhomboedriscen Phase beobachtet im LEEM:** Die dunkel erscheinende pseudokubische Phase wird dabei bei einer Bedeckung von 3-4 nm von der heller erscheinenden rhomboedriscen Phase während des Wachstums von einer Bilage vollständig verdrängt. Gesichtsfeld: 5 μm.

Nach diesem Phasenübergang wächst weiteres Wismut schließlich (111) - orientiert rhomboedrisch mit einer bei RT mit der Schichtdicke zunehmenden Aufrauung des Filmes, wobei die (7x7) - Rekonstruktion nach Aussage der genannten Publikation von Nagao et al. weiterhin vermutlich erhalten sei.

Ebenso liefern die Messungen von Hanisch-Blicharski Indizien für das Überleben der (7x7)-Rekonstruktion unterhalb des Wismutfilmes, denn ihre Messungen zum Abkühlverhalten von dünnen Wismutfilmen nach Laseranregung erforderten für die bestmögliche Zusammenführung von Theorie und Experiment eine Rauigkeit der Grenzfläche wie sie durch die Existenz der (7x7) - Rekonstruktion unter dem Film gegeben wäre [92].

In einer Reihe von aufeinanderfolgenden Temperschritten bei zunehmender Temperatur, welche durchgeführt wurden, mit dem Ziel eine optimale Ausheiltemperatur zur Präparation eines bestmöglich ausgeheilten Filmes zu ermitteln, kam es dann bei einer Temperatur von 250 °C zu einem Aufreißen des bis da hin geschlossenen Filmes und neben der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Rekonstruktion wurde dabei in einem engen Temperaturbereich eine 7-fache Periodizität mittels LEED schwach sichtbar.

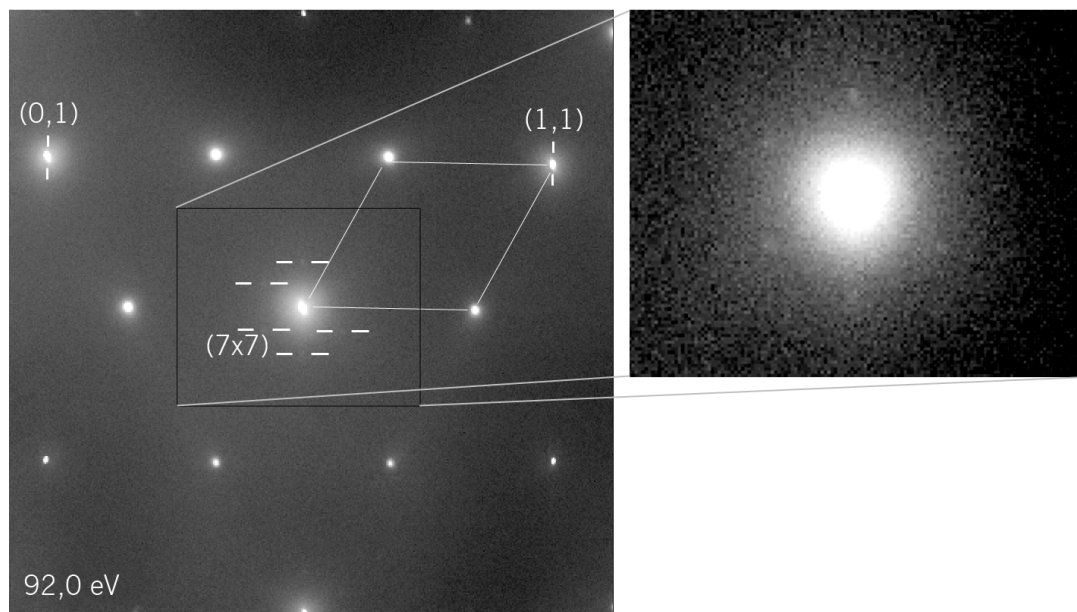


Abbildung 4.3: **SPA-LEED-Aufnahme des aufgerissenen Filmes mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Rekonstruktion.** Um den (0,0) - Reflex herum sind die Siebtelreflexe der (7x7) - Rekonstruktion schwach erkennbar. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Einheitszelle ist markiert. Der Ausschnitt rechts zeigt die 1/7 - BZ - Reflexe in einer vergrößerten und kontrastverstärkten Darstellung.

Diese Beobachtung konnte auch in der in Abb. 4.3 gezeigten Wiederholungsmessung mit dem höher auflösenden und einen größeren Kontrastumfang abbildenden SPA-LEED bestätigt werden. Da zu einer Neubildung der (7x7) - Konstruktion eine Temperatur von 500 °C notwendig ist [88], kann diese Beobachtung am plausibelsten dadurch erklärt werden, dass die Rekonstruktion das Bedampfen mit Wismut bei Raumtemperatur sowie die bis dahin erfolgten Ausheilsschritte zumindest teilweise überlebt hat und erst bei der Entstehung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Rekonstruktion zerstört wird. Diese zu den Messungen von Nagao komplementäre Information ergänzt das Bild vom Wachstum von Wismut auf Silizium in einer Weise, dass die Existenz der (7x7) - Rekonstruktion unter dem Wismutfilm nun als mit hoher Wahrscheinlichkeit bestätigt angesehen werden kann.

4.2.3 Ausheilen der bei Raumtemperatur gewachsenen Filme

Ausgehend von der Beobachtung, dass ein Ausheilen von Wismutfilmen auf der Si (100) - Fläche bzw. das weitere Aufdampfen bei erhöhter Temperatur die Größe der Kristallite erhöht und die Rauigkeit der Filme senkt [93–96], wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss eines Ausheilschrittes bei der Präparation dünner Wismutfilme auf der Si (111) - Oberfläche systematisch mittels LEED und SPA-LEED untersucht.

Als Ausgangspunkt für diese Untersuchungen wurde ein Film mit einer Dicke von 20 nm bei Raumtemperatur auf die (7x7) - rekonstruierte Fläche aufgedampft. Anschließend wurde in mehreren Ausheilschritten mit steigender Temperatur der Film ausgeheilt und nach jedem Ausheilschritt bis zur Raumtemperatur abgekühlt. Bei Raumtemperatur wurde schließlich ein Beugungsbild mit dem LEED aufgenommen. Auf diese Weise konnte die Temperatur bestimmt werden, bei der der Film aufreißt und sich auf dem Substrat eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Rekonstruktion [97] bildet.

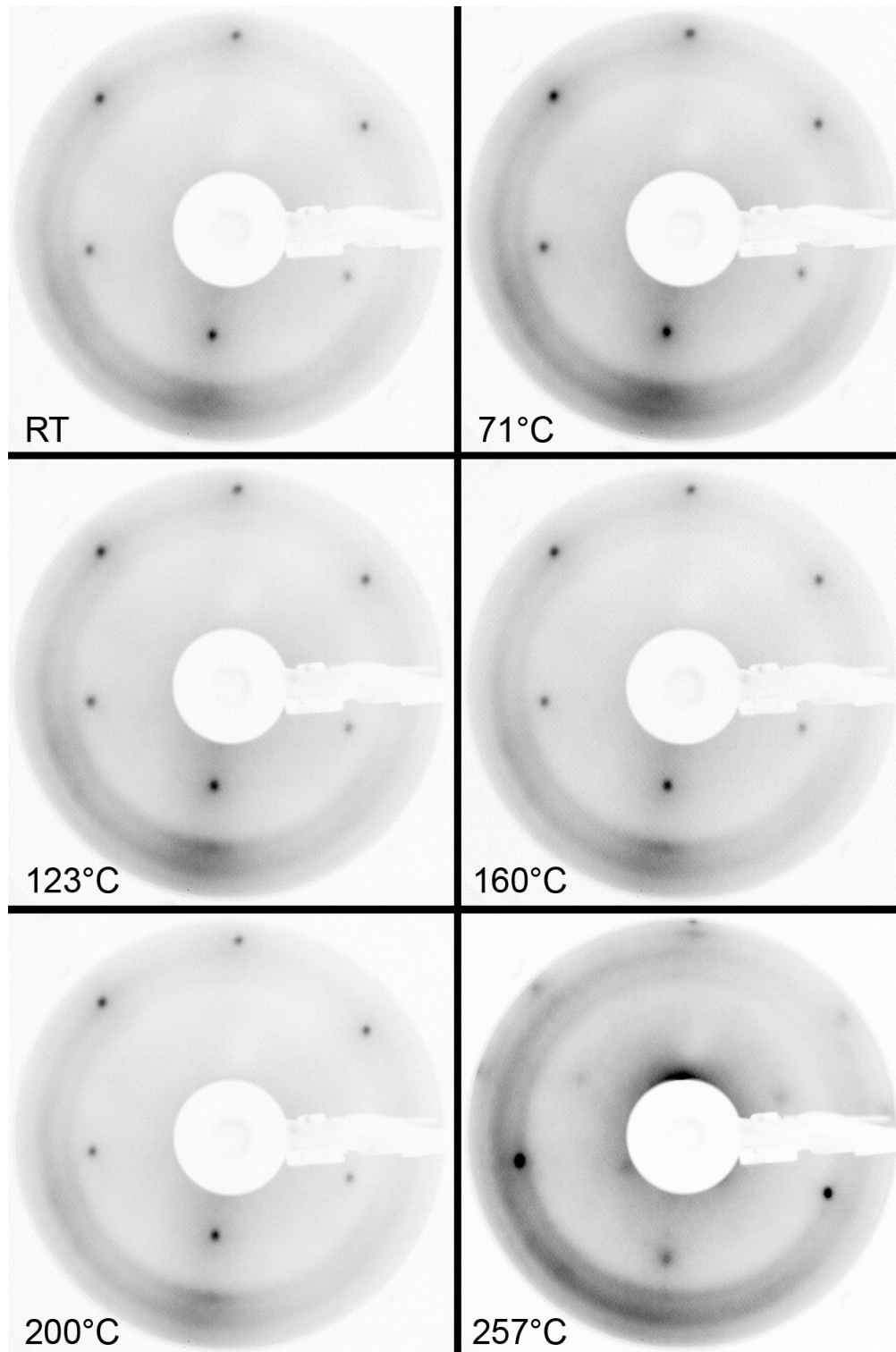


Abbildung 4.4: **Temperserie an einem 20nm dicken Bi-Film.** In Temperschritten von je 3 min Dauer bei ansteigender Temperatur wurde der Film ausgeheilt und anschließend bei Raumtemperatur mittels LEED untersucht. Die Vergrößerung der Kristallite ist mit dem klassischen LEED mit Leuchtschirm nicht auflösbar. Nach dem Ausheilschritt bei 257 °C ist der Film aufgerissen und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Rekonstruktion ist sichtbar. E=96 eV

Abb. 4.4 zeigt die Beugungsbilder der beschriebenen Temperserie. In einer SPA-LEED-Messreihe wurde daraufhin der Einfluss der Temperatur beim Tempern der Probe durch eine Analyse der Reflexbreiten des (0,0) und des (1,0) - Reflexes quantitativ untersucht. Für diese Messungen wurde die Ausheiltemperatur wiederum schrittweise erhöht und bei jeder gewählten Temperatur wurde die Probe 3 Minuten lang getempert. Nach jedem Tempersschritt wurde die Probe anschließend 10 Minuten lang abgekühlt und dann bei Raumtemperatur ein Beugungsbild mit dem SPA-LEED aufgenommen. Die Temperaturbestimmung erfolgte bei dieser Messung mit Hilfe eines Pyrometers, da an der verwendeten Apparatur die Probe mit direktem Stromdurchgang geheizt wurde, was eine Pyrometermessung ermöglichte. Um die Temperaturabhängigkeit der Emissivität zu berücksichtigen, geschah die Pyrometermessung iterativ durch Messung und anschließende Anpassung der am Pyrometer voreingestellten Emissivität an die gemessene Temperatur [65] und anschließende Wiederholung der Temperaturmessung. Für Temperaturen unterhalb des Messbereichs des Pyrometers wurde ein polynomischer $T(P)$ - Fit durch die gemessenen Werte und zusätzlich durch $T(P=0) = RT$ durchgeführt. Mit Hilfe dieses empirischen Fits wurden die Temperaturen unterhalb des Messbereichs des Pyrometers dann aus der eingesetzten Heizleistung errechnet. Notwendig war diese Vorgehensweise, da neben einer Abstrahlung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz zusätzlich noch ein Teil der eingebrachten Leistung durch Wärmeleitung über den Manipulator abgeleitet wird. In Verbindung mit einer unbekannten Wärmeleitfähigkeit des Manipulators und der stark temperaturabhängigen Emissivität des Siliziums erschweren diese Faktoren eine analytische Betrachtung des $T(P)$ - Zusammenhanges, so dass eine solche empirische Betrachtung sinnvoll erschien.

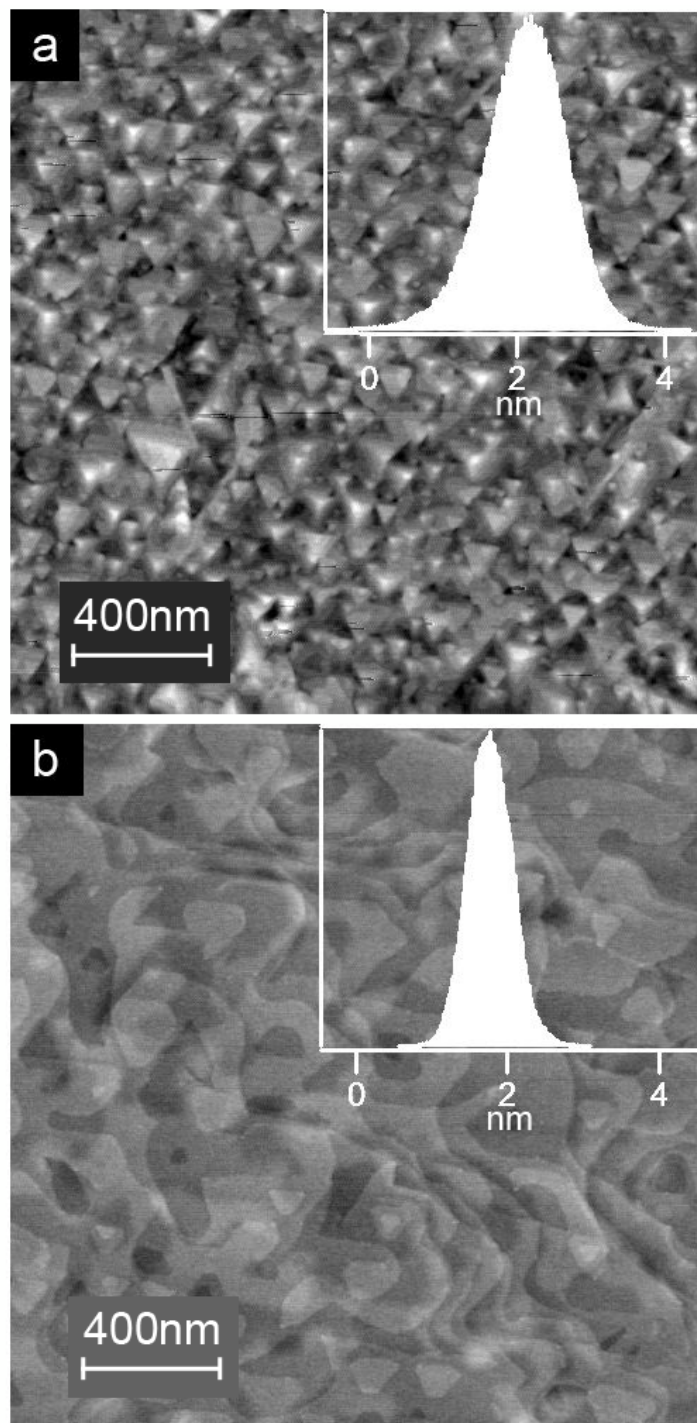


Abbildung 4.5: **20 nm Wismut auf Si (111)**: a: Film direkt nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur; b: Film getempert für 3 Minuten bei 200 °C. Die deutlich erkennbaren Pyramidenstrukturen mit einer typischen Höhe von bis zu 4 nm und einer lateralen Ausdehnung von typischerweise weniger als 100 nm sind nach dem Tempern abgebaut und die in den gleich skalierten Histogrammen als Halbwertsbreite ablesbare Rauigkeit des Filmes ist drastisch reduziert. Mittels SPA-LEED ist keine Kristallitgröße mehr bestimmbar.

Bis zu einer Ausheiltemperatur von 150 °C bleibt die Halbwertsbreite der Reflexe nahezu konstant, um dann rapide abzusinken, bis sie schließlich bei Temperaturen von 200 °C und darüber hinaus bis zum Aufreißen des Filmes keine weitere Abnahme der Reflexbreiten mehr beobachtet wird. Die gemessenen Halbwertsbreiten von 2 % Silizium - BZ für den unausgeheilten Film entsprechen dabei nach Korrektur der Instrumentenauflösung von etwa 0,7 % Silizium - BZ einer typischen Strukturgröße von weniger als 30 nm und korrespondieren damit gut mit den AFM-Bildern, wie sie Abb. 4.5 (a) zeigt.

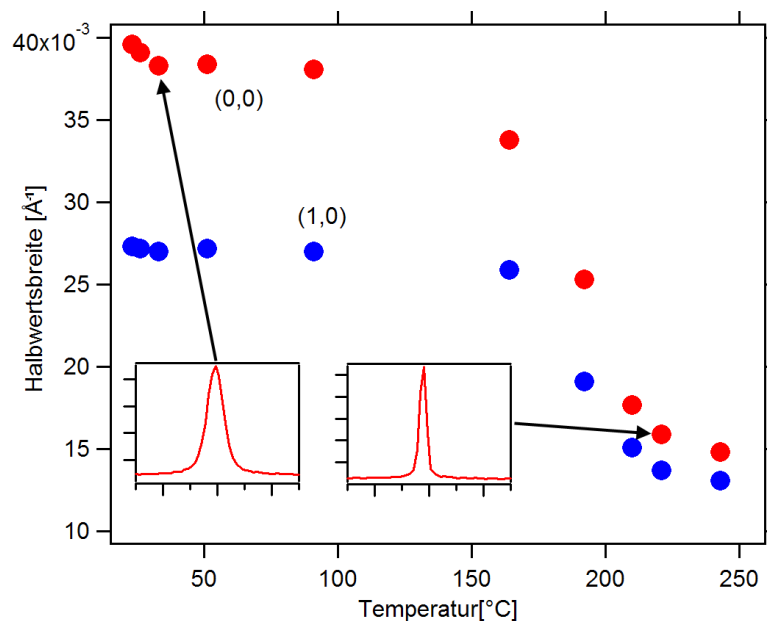


Abbildung 4.6: **Ausheiltemperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der Reflexe (1,0) und (0,0).** Bis zu einer Temperatur von 150 °C ist das Tempern des Filmes weitgehend wirkungslos und bei einer Temperatur von 200 °C ist die Wirkung des Temperschlusses vollständig erreicht.

Neben der Breite der Reflexe konnte aus der gleichen Messreihe ebenfalls die Gitterkonstante des Wismutfilmes bestimmt werden. Zu diesem Zweck war jedoch um die erforderliche Genauigkeit zu erreichen, eine Entzerrung des Beugungsbildes erforderlich. Für diese Entzerrung wurde in der gleichen Position der Probe vor dem LEED die für die Temperserie verwendete Probe mit einer (7x7) - Rekonstruktion präpariert und mit der gleichen Elektronenenergie wie bei der Vermessung des Wismutfilmes ein Beugungsbild der (7x7) - rekonstruierten Si (111) - Fläche aufgenommen. Da der Abstand der Siebtelreflexe als $1/7$ BZ bekannt ist, kann nun die gemessene Position jedes Siebtelreflexes mit der vorhergesagten Position in Beziehung gesetzt werden und mit Hilfe eines

empirischen Fits anschließend eine Korrektur der Reflexpositionen für die zu untersuchenden Reflexe des Wismutfilmes durchgeführt werden.

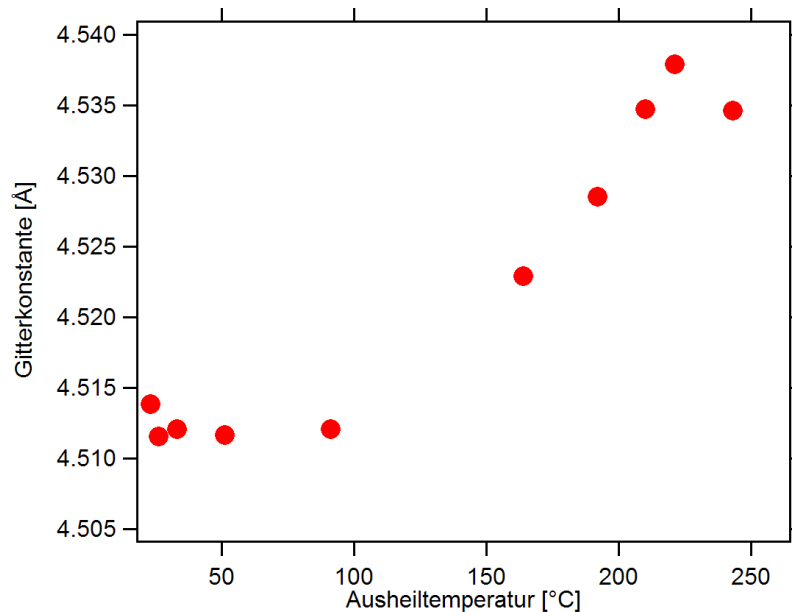


Abbildung 4.7: **Gitterkonstante des Wismutfilmes nach dem Tempern:** Ab einer Temperatur des Filmes von 200 °C ist der Film bis auf eine Restverspannung von 0,18 % entspannt und zeigt eine Gitterkonstante, die exakt einem epitaktischen Verhältnis von 11:13 zwischen Bi und Si entspricht.

Resultat der Temperserie ist die Beobachtung, dass der 20 nm dicke Wismutfilm nach dem Aufwachsen bei Raumtemperatur zunächst um 0,75 % druckverspannt ist. Beim Tempern bis zu einer Ausheiltemperatur von 150 °C bleibt diese Druckverspannung erhalten, um danach bis zu einer Ausheiltemperatur von 200 °C deutlich abzunehmen. Ab dieser Temperatur ist schließlich ein Wert von nur noch 0,18 % Druckverspannung erreicht, der im Rahmen der instrumentellen Auflösung einem 11 : 13 - Verhältnis der Gitterkonstanten von Wismut und Silizium (111) entspricht. Weiteres Ausheilen führt bis zu einer Temperatur von 240 °C weder zu einer weiteren Glättung der Filme noch zu einer weiteren Änderung der Gitterkonstanten. Bei Temperaturen von 250 °C und darüber reißt der Film sofort auf und wird dabei innerhalb von nur wenigen Sekunden vollständig zerstört, wobei das Wismut zu großen, dreidimensionalen Inseln zusammenläuft, wie sie auch in Abb. 4.17 zu sehen sind. Diese plötzlich einsetzende schnelle Zerstörung des Films konnte in LEEM-Experimenten [77] eindrucksvoll in Echtzeit verfolgt werden.

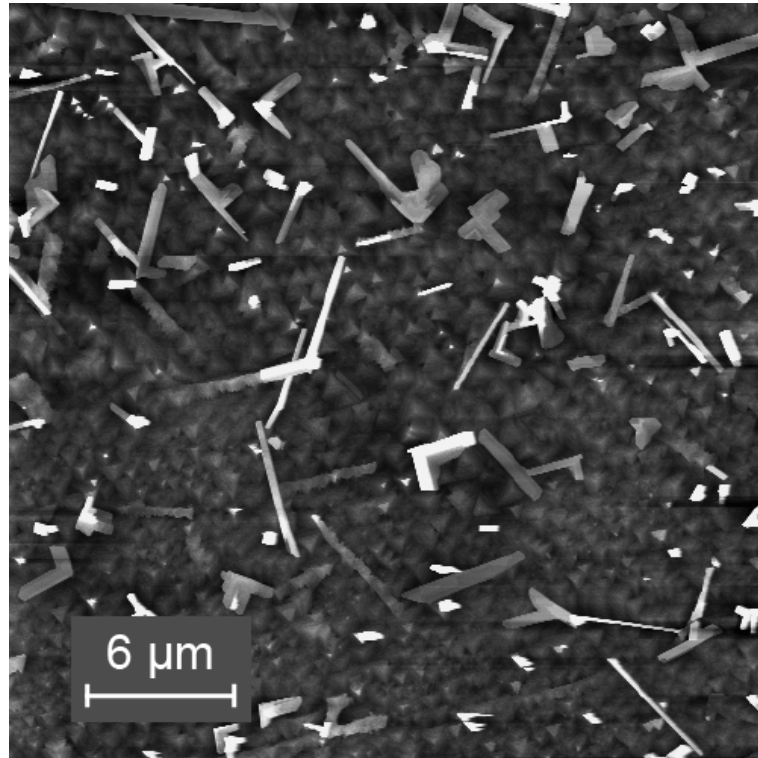


Abbildung 4.8: **Bi aufgedampft bei einer Probertemperatur von 200 °C.** Deutlich erkennbar ist die Neigung zur Bildung von hohen Inseln, wie sie bei Raumtemperatur gewachsenen, und anschließend bei 200 °C ausgeheilten Filmen niemals beobachtet wurde. NC - AFM 30 μm x 30 μm.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Jnawali et al. konnte auf Si (111) durch Aufdampfen eines Teils des Filmes bei erhöhter Temperatur keine weitere Optimierung der Filmqualität erzielt werden. Im Experiment wurden 5 nm Bi bei Raumtemperatur auf die (7x7) - rekonstruierte Oberfläche aufgedampft und der Film anschließend bei 200 °C getempert. Nach dem Tempern wurden bei der gleichen Temperatur weitere 8 nm Bi aufgedampft. Während das LEED keinerlei Unterschied gegenüber bei RT gewachsenen und anschließend getemperten Filmen zeigte, war mittels AFM eine deutliche Änderung der Morphologie zu erkennen. So zeigten sich mehrere μm große, nahezu ideal flache Bereiche mit einer im Wesentlichen durch die Fehlneigung des Substrates gegebenen Rauigkeit. Allerdings war auf größeren Skalen eine deutliche Neigung zur Bildung von Inseln bis zu einer Höhe von 20 nm über dem mittleren Niveau des Filmes zu beobachten, was insgesamt zu einer Rauigkeit von deutlich über 2 nm (rms) führt. Diese Rauigkeit führte dabei zu einer schon im Lichtmikroskop beobachtbaren Aufrauung der Probe, wodurch nachgewiesen werden konnte, dass die

Inselbildung auf der gesamten Probenoberfläche stattgefunden hat und dass die mittels AFM untersuchte Position repräsentativ für die gesamte Probe ist.

Ebenso konnte in einer Vergleichsmessung an einem 15 nm dicken Film nachgewiesen werden, dass ein Tempern von zwei Stunden Dauer bei 200 °C nicht zu einer weiteren Glättung des Filmes, aber auch nicht zu dessen Zerstörung führt.

Kröger und Klein berichteten über Messungen an Filmen, welche bei Temperaturen signifikant unter Raumtemperatur präpariert, und anschließend ausgeheilt wurden [51, 55]. Auf eine derartige Kühlung wurde hier verzichtet und es wurden ausschließlich die in diesem Kapitel genannten Präparationsschritte durchgeführt. Die Untersuchungen mittels AFM, LEED, LEEM und XRD zeigten, dass auch im Fall von bei Raumtemperatur aufgedampften Filmen das optimale epitaktische Verhältnis erreicht wird und der Film wie gewünscht glättet.

4.2.4 Zwillingsdomänen

Auf der hexagonalen (111) - Fläche des rhomboedrigen Wismutfilmes sind regelmäßig dreieckige, wenige Atomlagen hohe Strukturen sichtbar. Diese dreizählige Symmetrie kann auf der hexagonalen Si (111) - Fläche in zwei äquivalenten, um 180° gegeneinander verdrehten Zwillingsdomänen auftreten, welche mit den Mitteln der Elektronenbeugung an realen, mit Defekten und Rauigkeiten versehenen Filmen praktisch nicht detektiert werden können. Um diese Zwillingsdomänen zu quantisieren, wurden AFM-Messungen durchgeführt, in denen das Verhältnis der beiden Domänen untersucht wurde. Resultat ist, dass beide möglichen Zwillingsdomänen auftreten und zwar mit einer im Rahmen der Aussagekraft der Messungen gleichen Verteilung. Zwischen den beiden auftretenden Zwillingsdomänen können Domänengrenzen beobachtet werden, welche bei Proben, die längere Zeit der Luft ausgesetzt waren, durch Adsorbate kontaminiert sind. Die gleiche Helligkeit aller Reflexe erster Ordnung im LEED bestätigt komplementär zur AFM - Messung die Gleichverteilung beider Zwillingsdomänen.

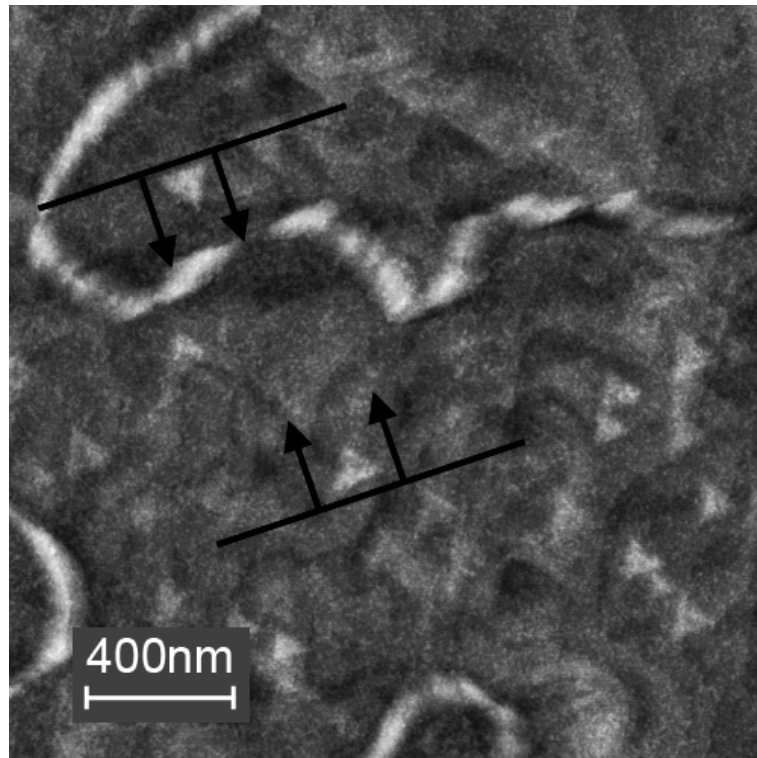


Abbildung 4.9: **Zwillingsdomänen auf der Bi (111) - Oberfläche:** Zu erkennen sind die beiden, um 180° gegeneinander verdrehten Domänen sowie die dazwischenliegende, durch Adsorbate bedeckte Domänengrenze. NC - AFM, $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$.

4.3 Das Wachstum unter optimalen Bedingungen

Ausgehend von der Beobachtung, dass dünne Wismutschichten auf einer zum ersten Mal präparierten Probe nicht die Qualität erreichen, wie auf einer Probe schon mehrmals bedampften und wieder freigetemperten Probe gewachsene, lässt sich folgende Vorgehensweise für die bestmögliche Präparation eines hochqualitativen, epitaktischen Wismutfilmes auf der Si (111) - Oberfläche beschreiben. Diese Abfolge von Präparationsschritten wurde für einen Bereich der Schichtdicke von 8 bis 80nm mittels LEED und AFM untersucht. Die auf diese Weise präparierten Filme zeichnen sich durch eine von der Dicke des Filmes völlig unabhängige Rauigkeit von deutlich weniger als 1 nm ab, wobei die verbleibende Rauigkeit zu einem nicht unerheblichen Teil aus der Fehlneigung des darunterliegenden Siliziums resultiert.

Als optimale Präparationsprozedur wurde schließlich erkannt:

Im Fall einer neuen Siliziumprobe: Mehrstündiges Ausgasen bei gesteigerter Temperatur, anschließend wiederholtes Tempern der Probe bis 1250 °C. Nach dem Aufdampfen einiger Nanometer Wismut bei Raumtemperatur folgt ein erneutes Tempern bei 1250 °C, um den Film wieder von der Probe zu entfernen. Das verdampfende Wismut sorgt für eine weiter gesäuberte Ausgangsfläche. Auf diese erfolgt das Aufdampfen des gewünschten Filmes bei Raumtemperatur, welcher dann durch das mindestens drei Minuten andauernde Tempern bei 200 °C seine beschriebene Morphologie annimmt.

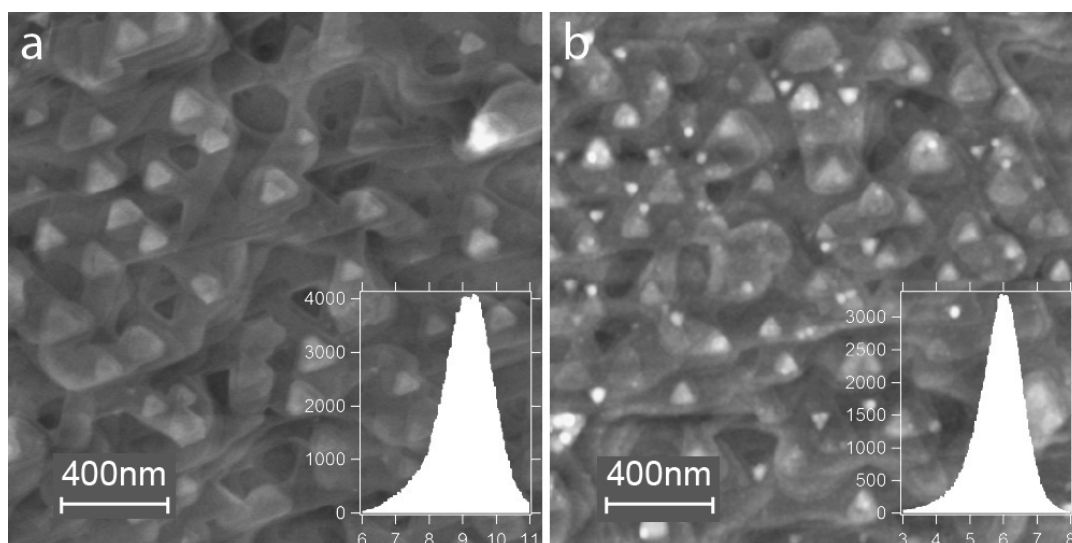


Abbildung 4.10: **AFM-Bilder von Wismutfilmen:** a: 8 nm dicker Film, wie beschrieben präpariert. b: 80 nm dicker Film nach der gleichen Vorgehensweise präpariert: Der visuelle Eindruck ist vergleichbar und die Rauigkeit des Filmes liegt in beiden Fällen bei unter 2 nm (rms). Die erkennbaren Dreiecksstrukturen sind typischerweise eine Bilage hoch.

Diese Beobachtung konnte auch mit Hilfe der in Abb. 4.11 gezeigten LEEM-Messungen [77] bestätigt werden, wo es unter Beobachtung im Mikroskop gelungen ist, diese noch vorhandenen Restrauigkeiten vollständig auszuheilen und eine nahezu perfekt glatte Oberfläche zu erzielen. Im Temperaturbereich von 200 °C konnte beobachtet werden, dass sich die typischen, dreieckigen Inseln nach und nach stufenweise abbauen und sich die vorhandenen Stufen glätten. Kurz vor dem Aufreißen des Filmes konnte sogar das Verschwinden von Korn-grenzen und damit die Rekristallisation ganzer, mehrere μm großer Kristallite beobachtet werden.

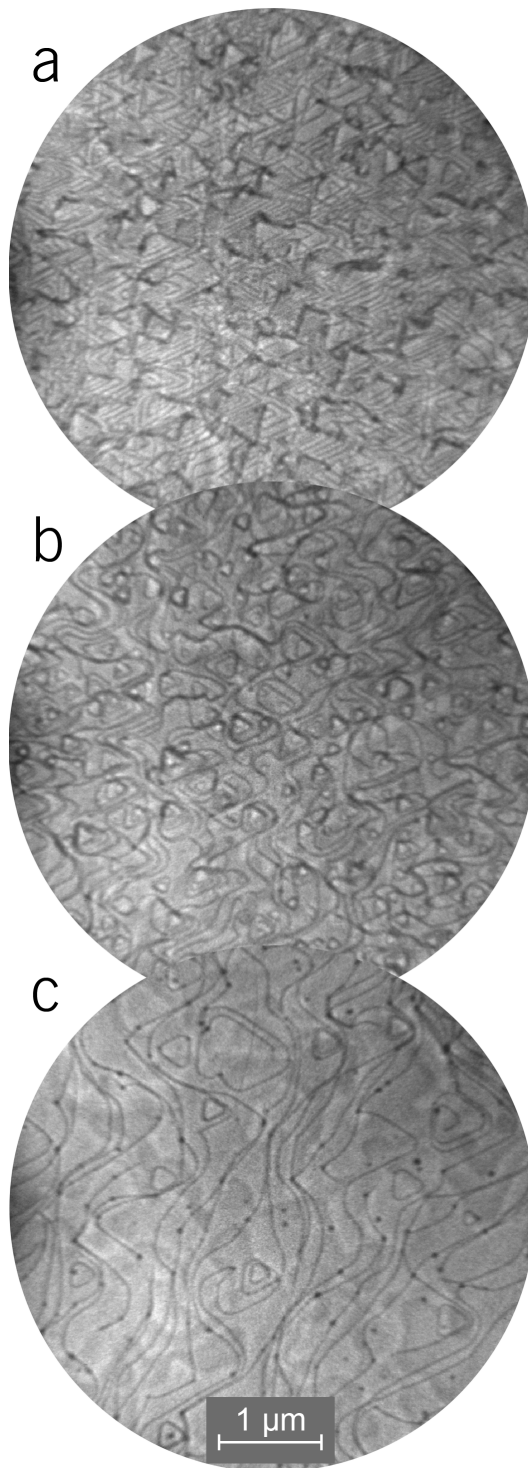


Abbildung 4.11: **Auswirkungen des Temperschrittes beobachtet im LEEM bei einem Gesichtsfeld von 5 μm :** Nach dem Aufwachsen des Filmes ist dieser, wie in Teilabbildung a zu erkennen, zunächst an der Oberfläche aufgeraut. Die Rauigkeit geht durch Tempern bei 200 °C wie in b sichtbar zurück, bis schließlich ein in Teilabbildung c gezeigter glatter Film zurückbleibt.

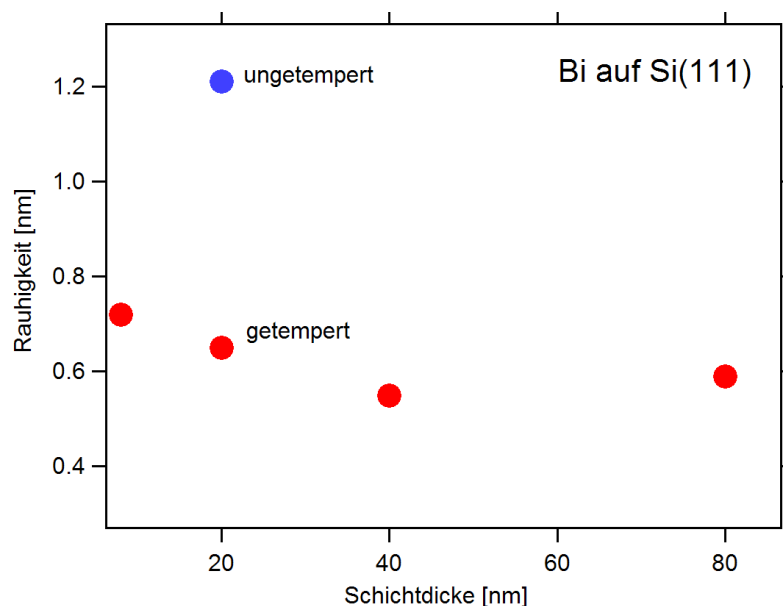


Abbildung 4.12: **Rauigkeit von Wismutfilmen aufgetragen gegen die Schichtdicke:** Die nicht vorhandene Schichtdickenabhängigkeit lässt auf ein nahezu perfektes epitaktisches Wachstum schließen. Zusätzlich wurde bei einer Schichtdicke von 20 nm ein nicht ausgeheiltes Film untersucht. Die Auftragung im direkten Vergleich demonstriert eindrucksvoll die Notwendigkeit des Ausheilschrittes bei der Präparation.

Diese von der Schichtdicke unabhängige Rauigkeit lässt sich dabei durch ein auch im Volumen nahezu perfektes Wachstum des vollständig ausgeheilten Filmes erklären. Die Annahme eines derartigen Wachstums ist dabei neben den Resultaten aus Elektronenbeugung, Elektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie noch zusätzlich auf die weiter unten präsentierten Resultate der Röntgenbeugung gestützt.

4.3.1 Untersuchung der Filme mittels Röntgenbeugung

Ein gemäß der oben beschriebenen, optimierten Prozedur gewachsener Wismutfilm mit 20 nm nomineller Schichtdicke auf Si (111) wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Farle mit Hilfe der Röntgenbeugung [75] untersucht. Dabei wurden sowohl Reflektometriemessungen als auch Diffraktometriemessungen durchgeführt. Die Messungen fanden an einem kommerziellen Diffraktometer mit Kupferanode bei einer Photonenenergie von 8,05 keV statt. Während die Diffraktometrie nur empfindlich auf den kristallinen Anteil des Filmes ist und die darüber liegende Oxidschicht nicht erfasst, so ist die Reflektometrie auch für diese

Schicht empfindlich und ermöglicht so die Bestimmung der gesamten Schichtdicke, wie sie auch an Luft mittels AFM bestimmt wurde.

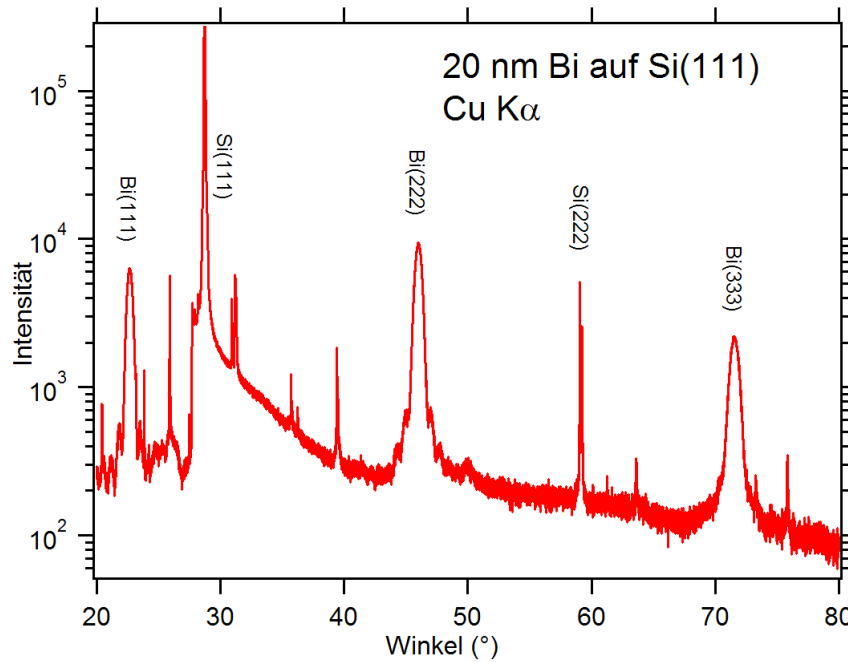


Abbildung 4.13: $\Theta-2\Theta$ Röntgen - Diffraktometrie an einem 20 nm dicken **Wismutfilm**: Zu erkennen sind die Reflexe des Wismutfilmes (111), (222) und (333) sowie verschiedene Reflexe des darunter liegenden Siliziumsubstrates. Beispielsweise ist der (111) - Reflex markiert und weiterhin ist bei einem Winkel von 58° der verbotene und daher im Vergleich zum (111) - Reflex 2 Größenordnungen schwächere (222) - Reflex [98] zu erkennen.

Die Position der in Abb. 4.13 zu erkennenden Reflexe ermöglicht es durch Anwendung der Bragg-Gleichung $d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta}$ die vertikale Gitterkonstante des Filmes zu bestimmen. Aus der Mittelung der durch die drei vermessenen Reflexe bestimmten Werte wurde der Ebenenabstand zu $3,942 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA}$ bestimmt, was einer Zugverspannung von nur 0,13 % von der Gitterkonstanten eines unverspannten Wismut-Einkristalls von $3,937 \text{ \AA}$ [24, 29] entspricht. Die beobachtete Verspannung senkrecht zum Substrat kann dabei durch eine tetragonale Verzerrung des Wismutfilms erklärt werden, welcher bereits durch die LEED - Messungen als um 0,18 % druckverspannt erkannt wurde.

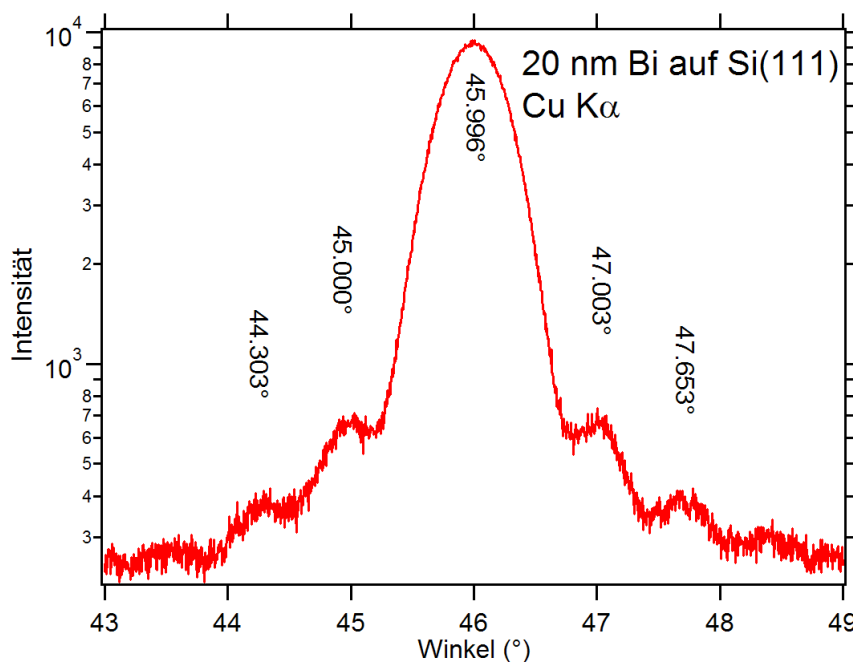


Abbildung 4.14: Ausschnitt aus der in Abb. 4.13 in Gänze gezeigten Diffraktometriemessung um den Bi (222) - Reflex. Die Position des Reflexes und die Positionen der Nebenmaxima wurden durch das Anfitten von Gaußfunktionen bestimmt.

Neben der Bestimmung der Kristallstruktur erlaubt die Messung des Abstandes von Hauptmaximum und der zugehörigen Nebenmaxima, wie sie in Abb. 4.14 zu erkennen sind, eine Bestimmung der Dicke des kristallinen Teils des Filmes: Demnach beträgt die Schichtdicke des kristallinen Teils des Filmes 14,23 nm. Diese korrespondiert gut mit der zu 0,67° bestimmten Halbwertsbreite [99] des Hauptmaximums des (222) - Reflexes, der somit bei einer Schichtdicke von 14,2 nm eine beugungsbegrenzte Schärfe ausweist. Die Auswertung erfolgte mit der integrierten Steuer- und Auswertesoftware des Diffraktometers.

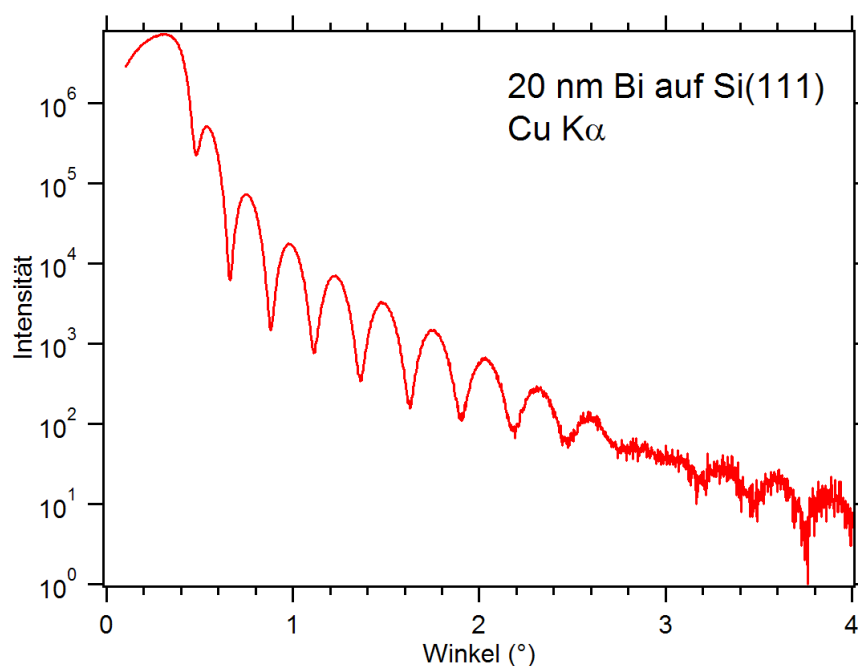


Abbildung 4.15: **Reflektometriemessung von 0° bis 4° Einfallswinkel.** Die Auswertung der Kurve wurde durch einen numerischen Fit mit der Auswertesoftware des kommerziell vertriebenen Diffraktometers durchgeführt, welche als Fitparameter Rauigkeit von Oberfläche und Grenzfläche sowie die Dicke von Film und Oxidschicht bestimmt hat. Startwerte waren die Resultate der vorher durchgeführten und in Abb. 4.13 und Abb. 4.14 gezeigten Diffraktometrie sowie das stöchiometrische Verhältnis von Bi und O im oxidierten Teil des Films.

An der gleichen Probe wurde die in Abb. 4.15 dargestellte Messung in Reflektometrie durchgeführt: Die Auswertung geschah durch eine Simulation, bei der die bereits bekannten Informationen eingeflossen sind. Als bereits gegeben berücksichtigt sind dabei die durch die Auswertung der Diffraktometriemessung bereits mit hoher Präzision bekannte Schichtdicke des kristallinen Teils sowie die Dichte und Kristallstruktur des kristallinen Wismuts sowie die Dichte und Kristallstruktur des Siliziumsubstrats.

Die aus einem idealen stöchiometrischen Verhältnis der Oxidschicht berechnete Dichte dieser Schicht und die Rauigkeit der Oberfläche aus AFM-Messungen wurden weiterhin als Startwerte für die Simulation verwendet. Allerdings wurden diese Parameter durch die ablaufende Optimierung erneut bestimmt.

Folgende Eigenschaften des Filmes konnten schließlich durch die Simulation bestimmt werden:

Auf dem kristallinen Teil, dessen Schichtdicke in sehr guter Übereinstimmung mit den aus der Diffraktometrie bestimmten Daten zu 14,3 nm erkannt wurde, befindet sich eine Oxidschicht von 2,6 nm Dicke.

Die Rauigkeit der Oberfläche der Oxidschicht beträgt 0,67 nm, was dem per AFM bestimmten Wert von 0,6 nm sehr nahe kommt.

Mit einer Rauigkeit von 0,5 nm bildet die Grenzfläche zwischen Oxidschicht und kristallinem Wismutfilm die Struktur der Oberfläche des Filmes nach.

Die Zusammensetzung der Oxidschicht konnte abweichend vom stöchiometrischen Verhältnis der Oxidation von Wismut bestimmt werden zu 70 % Wismut und 30 % Sauerstoff. Damit ist die Oxidation in dieser Schicht zum Zeitpunkt der Messung nur unvollständig abgelaufen.

4.4 Diskussion zum Filmwachstum auf Si (111)

An Wismutfilmen mit einer Dicke von 20 nm wurden Messungen zur Morphologie und Kristallstruktur mittels AFM, SPA-LEED und Röntgenbeugung durchgeführt. Nach dem Aufdampfen der Filme konnte ein um 0,75 % druckverspannter Film beobachtet werden, der eine Rauigkeit von 1,4 nm (rms) aufwies. Diese Beobachtung weicht auf den ersten Blick erheblich von den von Nagao publizierten Resultaten ab. Nagao hatte in [84] berichtet, dass Wismutfilme mit einer Schichtdicke von nur wenigen Monolagen zunächst in einem epitaktischen Verhältnis von 6:7 auf Silizium (111) wachsen, was gegenüber dem Volumenkristall einer Verspannung von 1,45 % entspricht.

Für das System Germanium auf Silizium, welches bedingt durch eine Gitterfehlanpassung von 4 % ab einer kritischen Schichtdicke von 2 nm Defekte ausbildet und massiv aufzurauen beginnt, konnten People und Bean [100] eine Abhängigkeit dieser kritischen Schichtdicke von der Gitterfehlanpassung f berechnen. Sie erkannten eine Proportionalität zu $\frac{1}{f^2}$. Überträgt man diese Berechnung auf den Fall eines epitaktischen Verhältnisses von 6:7 im System Bi auf Si (111), wie es von Nagao beobachtet wurde, so ergibt sich bedingt durch die deutlich geringere Fehlanpassung von nur 1,45 % eine kritische Schichtdicke von 15 nm. Damit ist der untersuchte, 20 nm dicke Film oberhalb dieser Schichtdicke: Es bilden sich Defekte aus und der Film raut auf, wie es auch in anderen, verspannt aufwachsenden heteroepitaktischen Systemen beobachtet wurde [101, 102]. Einher mit dieser beobachteten Aufrauung geht eine moderate Entspannung des Filmes. An der Oberfläche eines 20 nm dicken Filmes konnte schließlich mittels SPA-LEED eine verbleibende Verspannung von 0,75 % beobachtet werden.

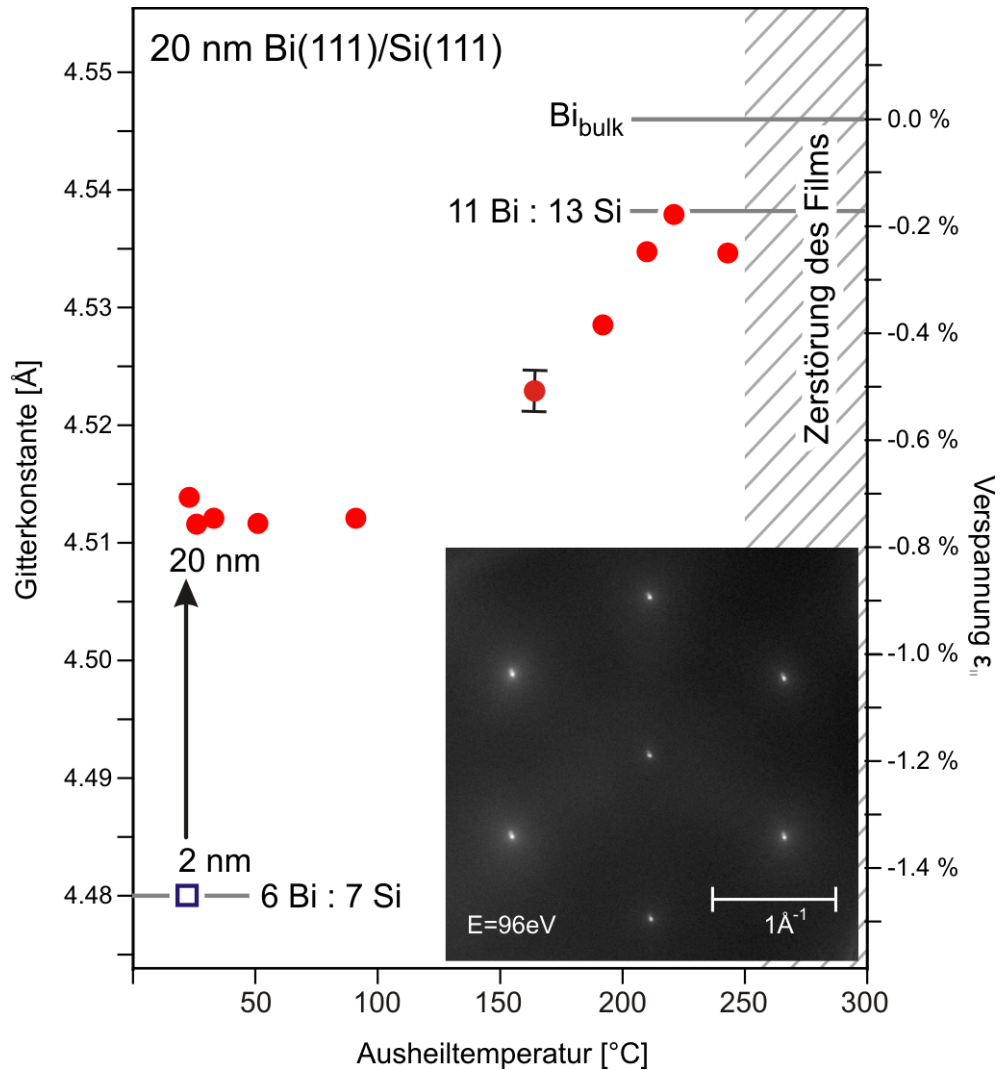


Abbildung 4.16: **Zusammenfassung der Auswirkungen des Temper-schrittes:** Ab einer Ausheiltemperatur von 150 °C wird die Verspannung von anfänglich 0,75 % abgebaut bis zu einer verbleibenden Restverspannung von 0,18 %, was genau der zu erwartenden Restverspannung bei einem epitaktischen 11:13 - Verhältnis entspricht. Inset: SPA-LEED - Beugungsbild des Films nach dem Ausheilen bei 200 °C.

Durch ein Ausheilen bei 200 °C kann der Film schließlich zum deutlich geringer fehlangepassten epitaktischen Verhältnis von 11 Bi - Gitterkonstanten zu 13 Si - Gitterkonstanten wechseln, welches einer Fehlanpassung von nur noch 0,18 % entspricht. Diese deutlich geringere Gitterfehlanpassung hat im Modell von People und Bean eine kritische Schichtdicke in der Größenordnung von mehr als 1000 nm zur Folge, was erklärt, dass neben den 20 nm dicken Filmen auch alle anderen untersuchten Filmen bis 80 nm Schichtdicke eine nahezu schichtdicke-

nunabhängige Rauigkeit aufweisen, die im Wesentlichen durch die Fehlneigung des Substrates bestimmt ist.

In Abb. 4.17 ist ein mittels LEEM abgebildeter, durch Tempern bei über 200 °C aufgerissener Wismutfilm auf Silizium gezeigt. Sichtbar sind neben den Stufen des Si-Substrats (A) auch noch die Stufen auf dem hell erscheinenden, noch nicht zerstörten Teil des Wismutfilms (B). Da die Stufen in beiden Fällen in die gleiche Richtung verlaufen, ist erkennbar, dass sich die Stufen im Film an der Fehlneigung des Substrates orientieren. Neben dem noch erhaltenen Film sind auch bereits große, dreidimensionale Inseln des vom Substrat abgelösten Wismuts sichtbar (C,D).

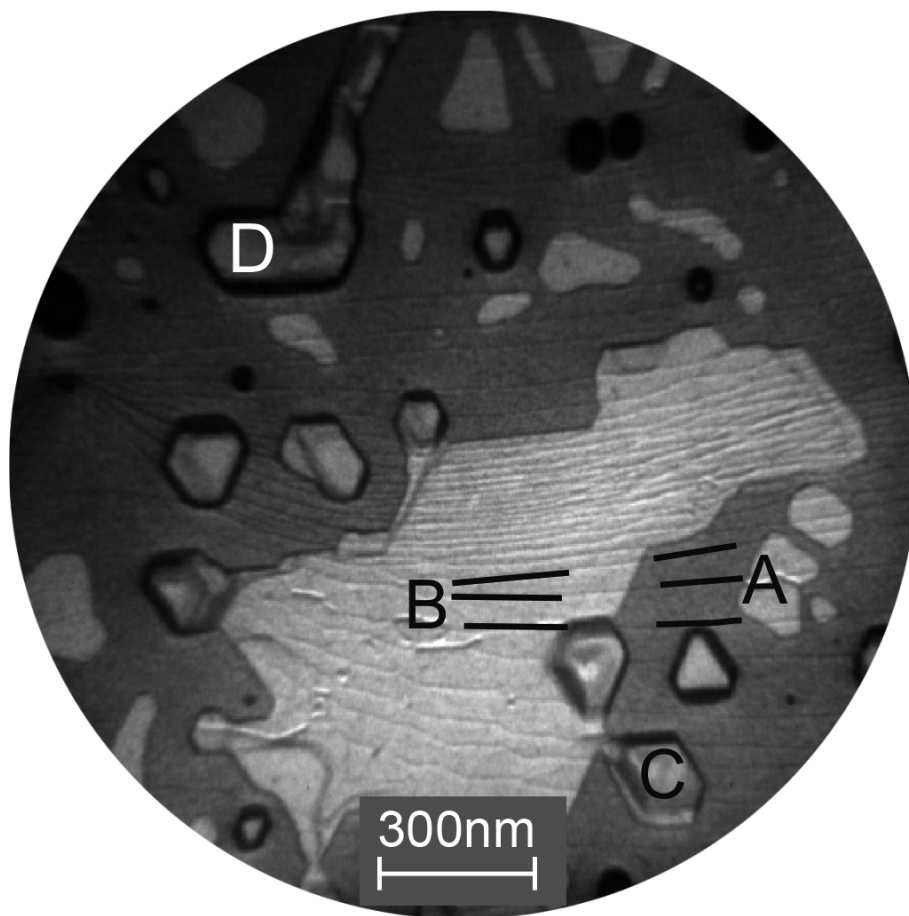


Abbildung 4.17: **LEEM-Aufnahme eines teilweise aufgerissenen Filmes:** Der Film ist aufgerissen, das $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - rekonstruierte Siliziumsubstrat liegt teilweise frei. A: Stufen im Siliziumsubstrat. B: Stufen auf dem noch intakt gebliebenen Teil des Films. Sie laufen parallel zu den Stufen im Substrat. Ein Teil des Wismuts ist zu hohen 3d-Inseln (C, D) zusammengelaufen. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - Rekonstruktion ist auf dem Substrat dunkler als der noch intakt erscheinende Film sichtbar. Gesichtsfeld: 2 μm .

Kapitel 5

Präparation von Wismutfilmen auf Natriumchlorid

NaCl bietet im Vergleich zu Silizium als Substrat für das Wachstum von Wismut eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften für die elektrische Charakterisierung: Es hat eine kristalline Struktur, welche auf ein epitaktisches Filmwachstum hoffen lässt. Gleichzeitig ist es elektrischer Nichtleiter, was Ströme auf zum Film parallel geschalteten Substrat wirksam verhindert. Weiterhin kann das NaCl durch Wasser problemlos gelöst werden und somit ermöglicht diese Präparation die Herstellung von freistehenden Wismutfilmen durch einfaches Auflösen des Substrates in Wasser. Um Wismutfilme auf NaCl in einer mit den Filmen auf einem Siliziumsubstrat vergleichbaren Qualität herstellen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Weg der Präparation einer zum Wachstum brauchbaren, (100) - orientierten NaCl-Oberfläche in einem einfachen Präparationsprozess bei Raumtemperatur und an Luft entwickelt. In diesem Kapitel wird zunächst das Substrat und die neuentwickelte Präparationsmethode vorgestellt und anschließend werden Filme präsentiert, welche die für die elektronische Charakterisierung erforderliche Qualität aufweisen.

5.1 Das NaCl - Substrat

Das auch als Kochsalz oder Speisesalz bekannte Natriumchlorid (NaCl) besteht aus der gleichen Anzahl von Natrium- und Chloratomen, welche im Kristall ionisch gebunden sind. Diese ionische Bindung führt zu einer kubischen Kristallstruktur mit einer zweiatomigen Basis aus je einem Natriumatom und einem Chloratom. Die Gitterkonstante beträgt dabei 5,62 Å.

Es ist sowohl im optischen Spektralbereich als auch im nahen und thermischen Infrarot transparent. Daher werden optische Aufbauten für infrarotes Licht und Optiken für Wärmebildkameras gern aus NaCl - Einkristallen hergestellt. Diese Eigenschaft hat auch dazu geführt, dass die Substrate, die für die in den folgenden Unterkapiteln beschriebene Präparation erforderlich waren, als semi-industriell gefertigte Standardkomponenten erhältlich waren.

Ferner ist NaCl mit Härtegrad 2 nach Mohs sehr weich. Das erforderte große Vorsicht beim Handhaben der Proben. Insbesondere die Kontaktierung mit mechanisch aufliegenden Kontaktnadeln war dadurch von Fehlversuchen geprägt. Besonders machten sich diese beim Durchfahren eines großen Temperaturbereichs mit kontaktierter Probe bemerkbar.

NaCl ist weiterhin sehr gut wasserlöslich und zu einem erheblichen, die Präparation und das Probenhandling an Luft erschwerenden Grad hygroskopisch. Die Wasserlöslichkeit wurde zur Präparation der im Weiteren vorgestellten freitragenden Filme genutzt. Die hygroskopischen Eigenschaften haben hingegen das kontinuierliche Lagern der Filme im Vakuum oder unter Schutzgas erforderlich gemacht.

Die Präparation der NaCl - Oberfläche

In vielen Fällen wird eine saubere, einkristalline NaCl - Oberfläche durch das Spalten eines größeren Einkristalls gewonnen. Dabei werden in der Literatur im Wesentlichen zwei verschiedene Verfahren beschrieben: Zum einen das Spalten des Kristalls direkt im Vakuum: Die entstehenden Flächen sind beim Spalten im Vakuum extrem sauber präparierbar und ermöglichen somit lokal ein epitaktisches Filmwachstum [103]. Der andere, präparativ einfachere Weg ist das Spalten des Kristalles außerhalb des Vakuums [104–106]. Dabei kann es wie bei allen Präparationen an Luft möglicherweise zu Kontaminationen kommen, die dann ein polykristallines oder möglicherweise gar ungeordnetes Filmwachstum zur Folge haben.

In beiden Fällen sind derartige Spaltflächen auf mikroskopischer Skala auch in einigen Bereichen nahezu atomar glatt, so dass lokal sehr begrenzt untersuchende Messungen wie beispielsweise Rastersondenmessungen (STM, AFM) auf solchen Flächen problemlos durchgeführt werden können. Auf größeren Längenskalen im Bereich bis hin zur Größenordnung von Millimetern ist die Oberfläche in den meisten Fällen durch Stufenbündel, die sich beim Spalten beispielsweise in Folge einer Fehlneigung während des Spaltens oder bei der vorherigen Präparation ausbilden, aufgeraut. Diese Rauigkeiten könnten bei der elektrischen Charakterisierung möglicherweise zu Ungenauigkeiten führen, da dort die Morphologie und die Schichtdicke des aufgedampften Wismutfilmes unbekannt sind. Ebenso sind die gelegentlich verwendeten NaCl-Schichten auf einem Siliziumträger im hier gezeigten Fall ungeeignet, da zum einen eine versehentliche Kontaktierung des Siliziums durch den dünnen Film hindurch nicht ausgeschlossen werden kann und zum anderen würde das polykristallin wachsende NaCl [107, 108] ein epitaktisches Wachstum des Bi - Films verhindern.

Daher wurde für diese Arbeit ein anderer, gänzlich neuer Weg beschritten, eine auch bis hin zur Millimeterskala extrem glatte NaCl - Oberfläche zu präparieren. Ausgangspunkt für die im folgenden beschriebene Präparation sind kommerziell erhältliche einkristalline NaCl - Scheiben, die ursprünglich für die Anwendung als optische Elemente in der Infrarotoptik produziert wurden: Verwendet wurden NaCl - Einkristalle in den Maßen 13 mm Durchmesser und 1 mm Dicke des Anbieters "International Crystal Labs". Die Kristalle wurden mechanisch poliert und zusammen mit einem Trockenmittel einzeln luftdicht verschweißt geliefert und direkt nach dem Auspacken weiterverarbeitet. Entsprechend den Anforderungen der Infrarotoptik sind die Oberflächen der Kristalle bis zu einer Restrauigkeit von 30 nm bis 40 nm, was einer Genauigkeit von besser als einem Zwanzigstel der Wellenlänge des nahen Infrarots entspricht, poliert. AFM-Bilder solcher Flächen zeigen diese Rauigkeit und darüber hinaus durch den mechanischen Polierprozess entstandene Gräben von vergleichbarer Tiefe, sowie eine Mikrorauigkeit, die durch die Entstehung kleiner Kristallite erklärbar ist, welche sich an der Oberfläche unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit gebildet haben.

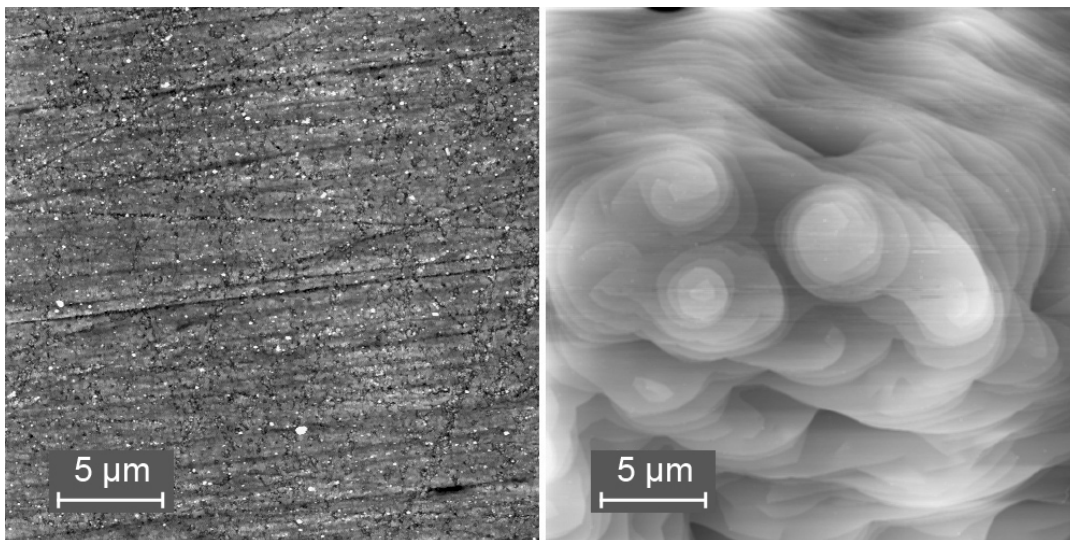


Abbildung 5.1: **NaCl - Substrate:** Links: Wie geliefert: Es sind die beschriebenen Kristallite und durch den mechanischen Polierprozess entstandene Mikroriefen erkennbar. Rechts: Unmittelbar nach dem Ätzen mit Wasser und Entfernung des Wassers mit 2-Propanol und Druckluft: Die vorher sichtbaren Mikrokristallite und Polierriefen sind entfernt. Es sind einzelne, eine Atomlage hohe Stufen erkennbar. NC-AFM an Luft, 25 μm x 25 μm .

Der Versuch, auf eine derartige Oberfläche Wismut aufzudampfen, führte in ersten Experimenten zu einem hochgradig polykristallinen Film ohne erkennbare Ordnung und zu einer extremen Rauigkeit des Filmes.

Versuche, diese oben beschriebene Rauigkeit des Substrates mit Wasser hinwegzuätzen, führten zunächst zu der Erkenntnis, dass das Wasser das NaCl offensichtlich orientierungssensitiv ätzt und es dadurch auf dem (100) - orientierten NaCl der Substrate zur Bildung von großen, selbst im Lichtmikroskop deutlich sichtbaren Ätzgrübchen kam. Der Durchbruch kam schließlich mit dem Versuch, den Kontakt mit dem Wasser möglichst auf eine kurze Zeit von Sekundenbruchteilen zu beschränken. Dafür wurde die Idee eines Spin-Coaters aufgegriffen und der Kristall in schnelle Rotation versetzt. Letztendlich ist aus dieser Idee die in Abb. 5.2 sichtbare, kleine Vorrichtung hervorgegangen, in der die NaCl - Kristalle eingesetzt und mit Hilfe einer kleinen elektrischen Handbohrmaschine ("Dremel") auf etwa 5000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt werden.

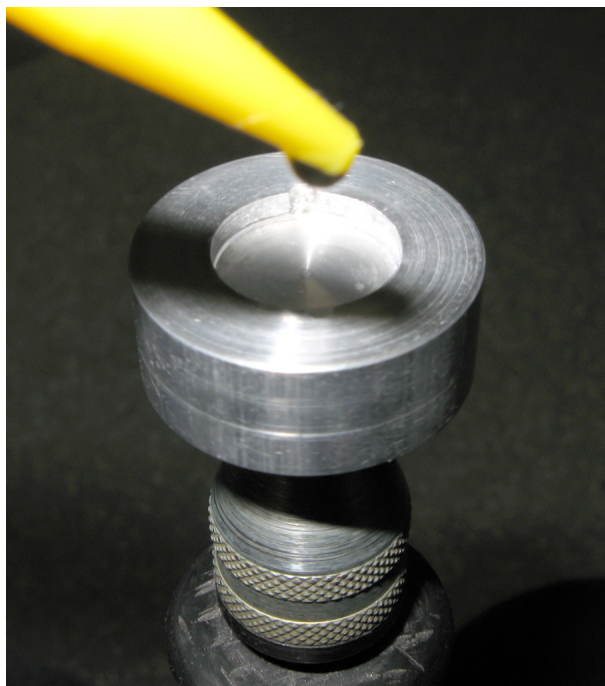


Abbildung 5.2: **Ätzen der Probe mit Wasser:** Die Probe rotiert mit einer Geschwindigkeit von 5000 Umdrehungen pro Minute und wird in der Mitte zunächst mit Wasser und unmittelbar nachfolgend mit 2-Propanol betropft. Unmittelbar nach dem Bedecken der Probe wird ein Großteil der Flüssigkeit nach außen weggeschleudert. Vorsichtiges Anblasen der noch rotierenden Probe mit Druckluft entfernt im letzten Präparationsschritt Propanolreste zwischen Probe und Haltevorrichtung.

Auf die Mitte der rotierenden Probe wird nun ein einzelner Tropfen deionisiertes Wasser gegeben, welcher innerhalb der genannten Bruchteile einer Sekunde zunächst die gesamte Probe bedeckt und dann von der Zentrifugalkraft getrieben davonfliegt. Die Beschleunigung am Rand der Probe erreicht dabei 1780 m/s^2 . AFM-Bilder einer solchen Probe vor und nach dem Ätzen mit Wasser zeigt Abb. 5.1: Dafür wurde die durchsichtige Probe auf der Rückseite mit einem wasserfesten Stift markiert und so war es möglich, mittels Rasterkraftmikroskopie an der gleichen Stelle vor und nach dem Kontakt mit dem Wasser die Topographie der Probe abzubilden: Anstatt der beschriebenen Mikrorauigkeit und der vom Poliervorgang entstandenen Gräben ist nun eine Oberfläche mit einzelnen, nur eine Atomlage hohen Stufen sichtbar.

Um Reste von Wasser, welche in einer UHV-Apparatur im allgemeinen und auf einer Probe im Besonderen höchst unerwünscht sind, zu entfernen, folgt nach dem “Ätzen” mit Wasser ein Schritt des Verdrängens mit wenigen Tropfen 2-Propanol, welches ebenfalls auf die Mitte der noch rotierenden Probe gegeben

wird. Das Propanol ist in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischbar und auf diese Weise wird die übrig gebliebene Wasserkontamination der Probe weiter deutlich verdünnt. Anschließend wird die Probe mit Druckluft vorsichtig abgeblasen, um Rückstände des Propanols zu entfernen, in einem Probenhalter aus Aluminium montiert und möglichst schnell in die Schleuse der UHV-Apparatur eingebracht.

Diese Montage der Probe sollte auf jeden Fall an einem Tag mit geringer Luftfeuchte erfolgen, da es an feuchten, regnerischen Tagen öfters vorgekommen ist, dass die Probe am Ende der Präparation Kondenswasser aus der Luftfeuchtigkeit aufwies. Und dieses Kondenswasser führt ebenso wie ein Zuviel an Wasser während der eigentlichen Präparation der Probe zu Ätzgrübchen und möglicherweise zu einer Wasserkontamination im Vakuum. Ursache für die beobachtete Kondenswasserbildung ist dabei eine Abkühlung unter Umgebungstemperatur, die durch das Verdunsten des Propanols entsteht. Proben, auf denen nach der Vorbehandlung an Luft Spuren von Kondenswasser mit bloßem Auge sichtbar waren, wurden für weitere Messungen nicht verwendet. Ebenso ist es erforderlich, die Probe direkt nach der Reinigung in die Vakuumkammer einzuschleusen. AFM-Bilder einer einen Tag an Luft belassenen Probe zeigen bedingt durch den Einfluss der Luftfeuchtigkeit bereits wieder die mikrokristalline Struktur, die von der unbehandelten Probe bekannt ist.

Ist das NaCl - Substrat in der Schleusenkammer angekommen, so kann diese problemlos evakuiert werden: Im Gegensatz zu Wasser mit seiner extremen Polarität sind möglicherweise vorhandene Reste von Propanol durch die verwendete Turbomolekularpumpe problemlos abzupumpen, so dass nach dieser einfachen und reproduzierbaren Präparation eine saubere und glatte Probenoberfläche nachzuweisen ist. Obwohl NaCl ein Isolator ist, ist es durch die extrem geringen Strahlströme eines LEED-Instrumentes mit MCP-Verstärkung problemlos möglich, Beugungsbilder dieser Oberfläche aufzunehmen. Diese Beugungsbilder, eines davon zeigt Abb. 5.3, zeigen eine NaCl (100) - (1x1) - Oberfläche und damit die Abwesenheit von Wasser an. Denn bereits eine Monolage Wasser reicht gemäß den Rechnungen von Wassermann und den Messungen von Toennies [109, 110] aus, unter Elektronenbeschuss - wie er durch eine LEED-Messung passiert - eine wasserinduzierte (4x2) - Rekonstruktion hervorzurufen. Die Tatsache, dass eine solche Rekonstruktion im Rahmen dieser Arbeit niemals beobachtet wurde, spricht für die Zuverlässigkeit, mit der das Wasser durch das anschließende Spülen mit einer geringen Menge an Propanol entfernt wurde.

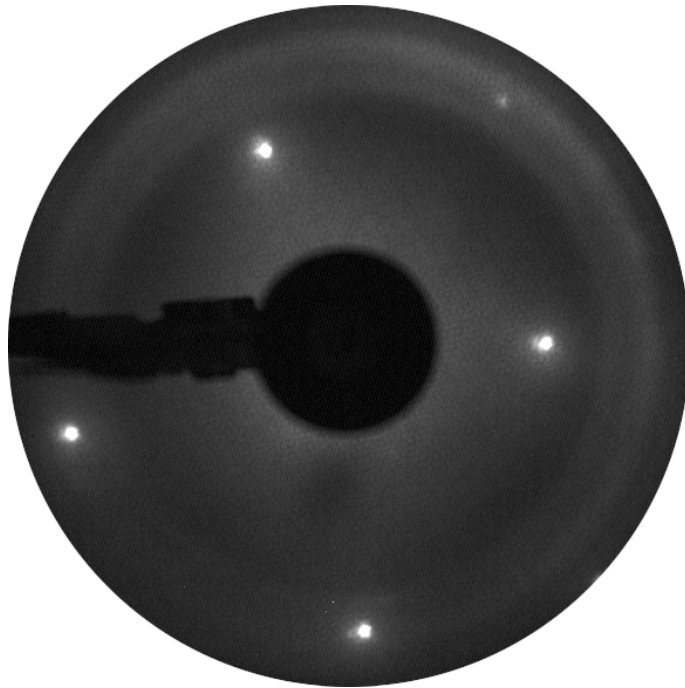


Abbildung 5.3: **LEED-Beugungsbild einer wie beschrieben frisch präparierten NaCl - Probe.** Die Probe zeigt die (1x1) - rekonstruierte NaCl (100) - Oberfläche, was die Abwesenheit von Wasser nachweist. $E=89$ eV.

Als Ursache dafür, dass trotz der isolierenden Eigenschaften des NaCl - Substrats ein stabiles Beugungsbild beobachtet werden kann, wurden Sekundärelektronen identifiziert: So lädt sich durch den Elektronenbeschuss die Probe zunächst so weit auf, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Probe einströmenden Elektronen und den emittierten Sekundärelektronen einstellt. Als Nachweis für diese Art der Emission wurde eine Siliziumprobe präpariert, das LEED anschließend auf die optimaler Abbildung für Silizium fokussiert und bei gleicher Elektronenenergie und gleicher Probenposition wurde anschließend eine NaCl - Probe untersucht. Die Reflexe waren in diesem Experiment erheblich defokussiert, was durch eine geänderte Energie der Elektronen verglichen mit der auf Massepotential liegenden Siliziumprobe erklärt werden kann.

5.2 Wachstum von Wismut auf NaCl (100)

Zu Beginn des Wachstums bildet sich zunächst eine teilweise geschlossene Lage. Auf dieser nukleiert das Wismut in zahlreichen kleinen, ungeordneten Kristalliten: Das Beugungsbild im LEED zeigt im Bereich der ersten Monolagen mit abnehmender Intensität weiterhin ausschließlich die Reflexe der NaCl - Oberfläche.

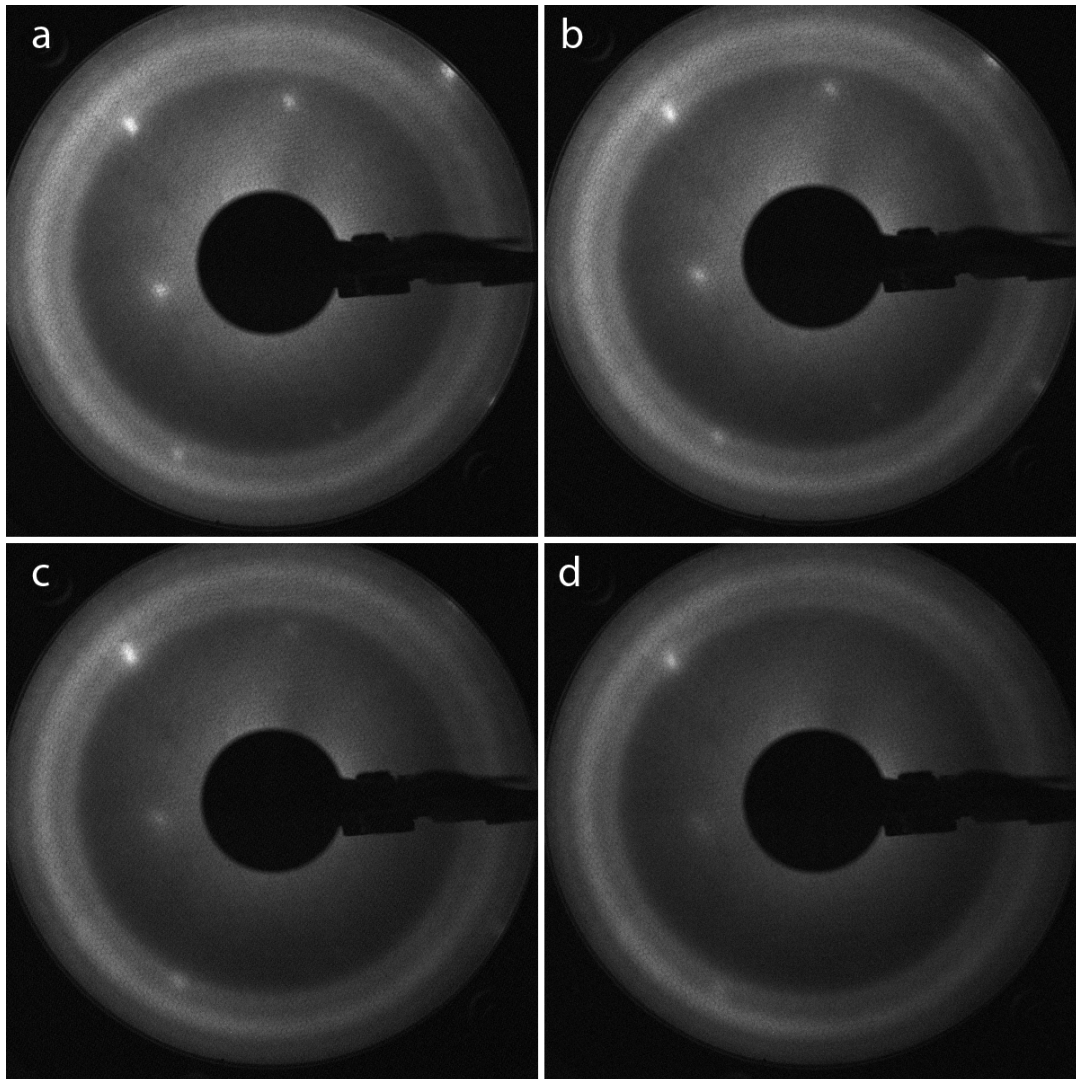


Abbildung 5.4: **LEED-Beugungsbilder des beginnenden Wachstums von Wismut auf NaCl** a: Das Substrat vor dem Aufdampfen des Filmes b: Nach Aufdampfen von 0,5 nm Bi c: Nach Aufdampfen von 1 nm Bi d: 1,5 nm Bi. Deutlich zu erkennen ist die abnehmende Intensität der Reflexe des NaCl-Substrates, was einer zunehmenden Bedeckung der NaCl - Oberfläche entspricht. Da das Wismut zunächst ungeordnet wächst, sind keine dem Wismutfilm zuzuordnenen Reflexe erkennbar. $E=89$ eV.

Als komplementäre Information aus dem Realraum zeigen die in Abb. 5.5 gezeigten, bei einer derart geringen Bedeckung aufgenommenen AFM-Bilder ebenfalls an, dass das Wismut über die Oberfläche verteilt nukleiert und zwischen den Kristalliten Bereiche mit unbedeckter NaCl - Oberfläche verbleiben.

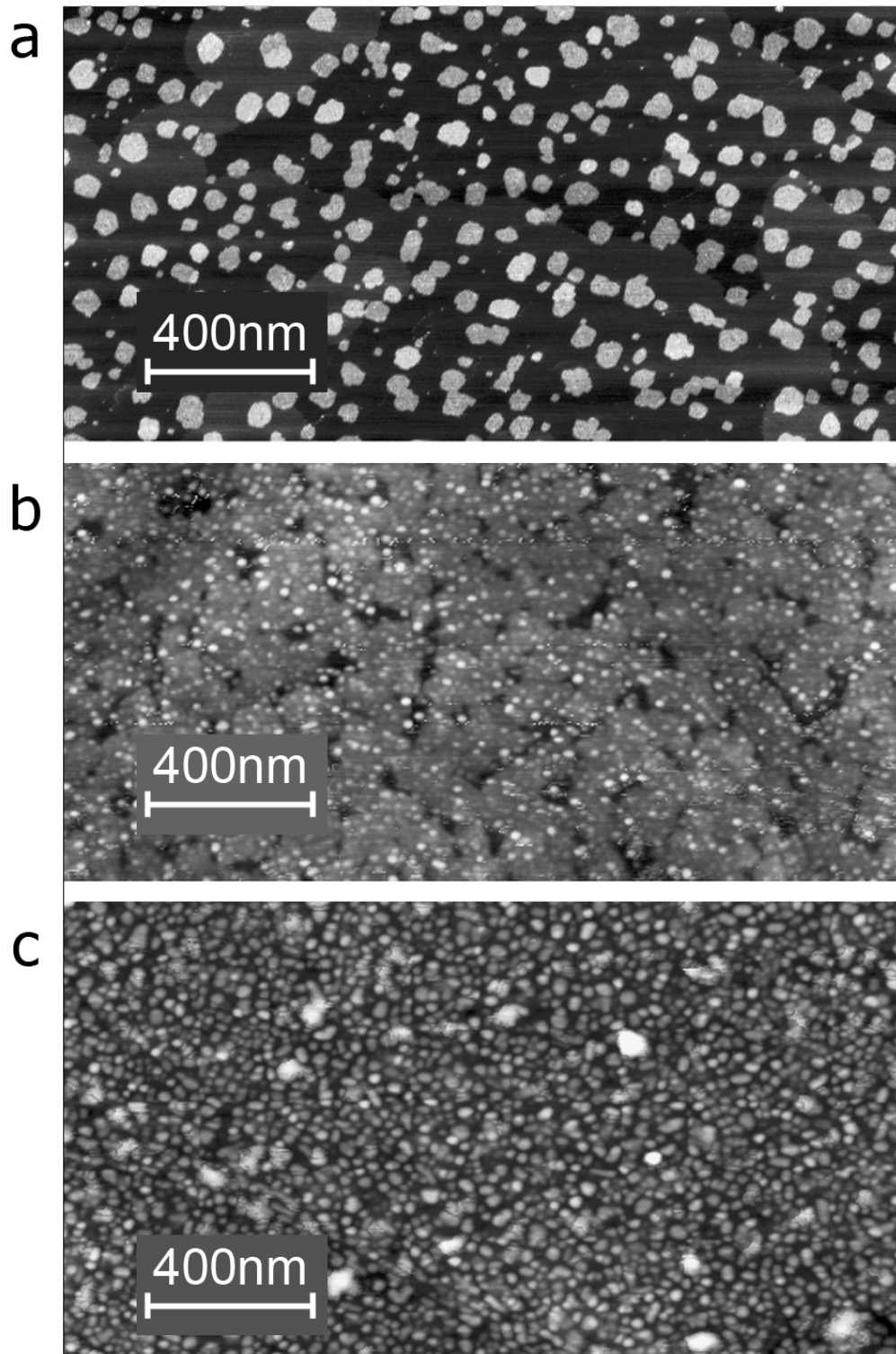


Abbildung 5.5: **AFM-Aufnahmen von Wismut auf NaCl bei geringer Bedeckung.** a: 0,25 nm Bedeckung: Wismutinseln bedecken einen Teil der Oberfläche. b: 1 nm Bedeckung: Die Inseln aus Bild a haben sich zu einem nahezu geschlossenen Film vereint, auf dem weiteres Wismut zu nukleieren beginnt. c: 2 nm Bedeckung: Die in Bild b erkennbaren Kristallite vergrößern sich weiter.

Im Anschluss an diese Wachstumsphase hin zu größeren Schichtdicken ist dann mittels Elektronenbeugung ausschließlich eine geringe diffuse Hintergrundintensität wahrnehmbar, bis bei einer Bedeckung von 6 - 8 nm ein Beugungsbild analog zum Wachstum von entsprechend dicken Wismutschichten auf der Si (100) - Fläche [85] sichtbar wird: Ausschließlich (111) - orientiertes Wismut in zwei um 90° gegeneinander verdrehten Domänen wird sichtbar, was in einer zwölfzähligen Symmetrie des Beugungsbildes resultiert. Nach dem Wachstum ex-situ aufgenommene AFM-Bilder zeigen ebenfalls eine Topographie mit den von auf Si (111) gewachsenem Wismut bekannten dreieckigen Kristalliten und den deutlich erkennbaren Korngrenzen zwischen den beiden um 90° gegeneinander verdrehten Domänen. Die typische Größe der Kristallite liegt im Bereich von 100 bis 200 nm und kann durch Wachstum bei erhöhter Temperatur im Bereich von 75°C oder durch Tempern von bei Raumtemperatur aufgedampften Filmen ebenfalls bei 75°C bis auf über 500 nm gesteigert werden. Abb. 5.6 zeigt einen solchen Film: Erkennbar sind die typischen dreieckig gewachsenen Oberflächenstrukturen und mehrere, als wenige nm breite Linien durch das Bild verlaufende Korngrenzen. An diesen Korngrenzen kommt es auch zum Aufeinandertreffen der beiden, um 90° gegeneinander verdrehten Domänen, was an der Ausrichtung der Dreiecksstrukturen gut zu erkennen ist. Zusätzlich erkennbar sind in der Abbildung mehrere Stufen in der Filmoberfläche, welche auf eine leichte Fehlneigung des Substrats hinweisen. Daher muss noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Substrate als optische Komponenten für das Infrarote spezifiziert waren und der Hersteller über die kristallografische Ausrichtung der Oberflächen keine Angaben gemacht hat. Eine weitere Erhöhung der Temperatur über dieses für das Ausheilen der Filme bestimmte Optimum hinaus führt zu einer Zunahme der Oberflächenrauigkeit des Filmes in Form von Löchern und tiefen, die Oberfläche überziehenden Gräben, was auf ein Aufreißen des Filmes hinweist. Ebenso war die in Abb. 5.11 gezeigte Zerstörung der Filme an Umgebungsluft erheblich beschleunigt. Auch diese Beobachtung ist dabei als Indiz für ein Aufreißen des Films bis zum Substrat zu werten.

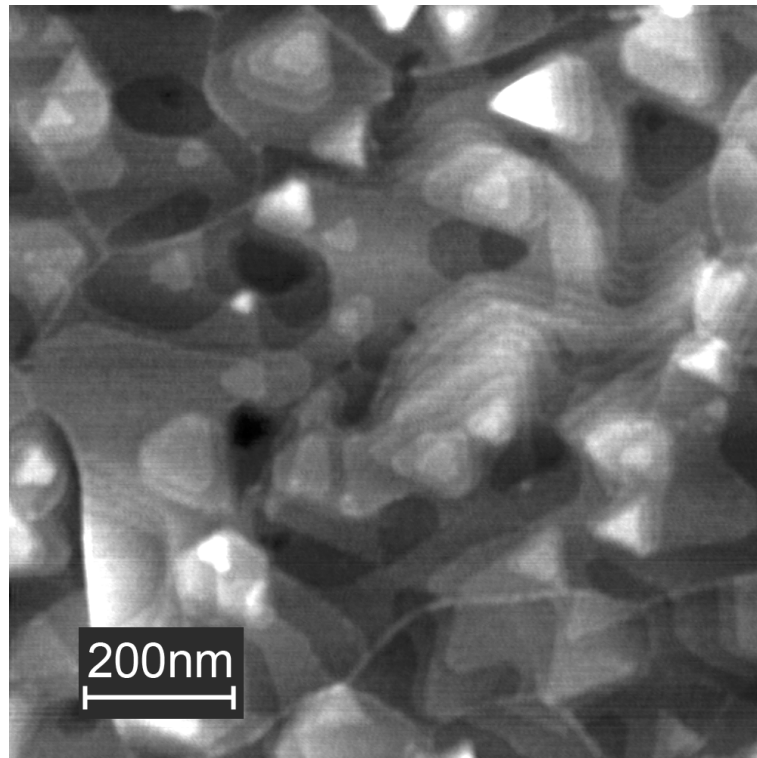


Abbildung 5.6: **25 nm dicker Wismutfilm auf NaCl (100), getempert bei 75 °C.** NC-AFM an Luft, 1 μm x 1 μm . Es sind wie auf dem Siliziumsubstrat die eine BL hohen Stufen sowie die ebenfalls vom Siliziumsubstrat bereits bekannten Korngrenzen erkennbar. Zwillingsdomänen sind ebenfalls wie auf Si (111) beobachtet erkennbar. Der Zentralbereich zeigt einige entlang der Bilddiagonale verlaufende Stufen, welche Hinweise auf eine leichte Fehlneigung des NaCl - Substrats liefern.

Grund für dieses epitaktische Wachstum ist das günstige Verhältnis der Gitterkonstanten von Wismut und NaCl: Der Reihenabstand von Wismut von 3,937 Å passt in einem Verhältnis von 7:10 mit einer Fehlanpassung von nur 0,08 % zur Gitterkonstante von NaCl, welche 5,62 Å beträgt. Durch diese gute Anpassung der Gitter wächst der Wismutfilm noch verspannungsärmer, als auf Si (111), wo eine Restverspannung von 0,18 % entsprechend dem dortigen epitaktischen Verhältnis von 11 Bi-Atomen zu 13 Si-Atomen vorliegt. Das bereits für den Fall von Bi auf Si (111) in Kapitel 4.4 diskutierte Modell von People und Bean [100] liefert für das System Bi auf NaCl (100) eine kritische Schichtdicke im Bereich mehrerer μm . Das erklärt, dass bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtdicken keine Bildung von Inseln beobachtet wurde, und es ebenfalls nicht in größerem Umfang zu einer Ausbildung von durch Gitterfehlanpassung induzierten Versetzungen gekommen ist.

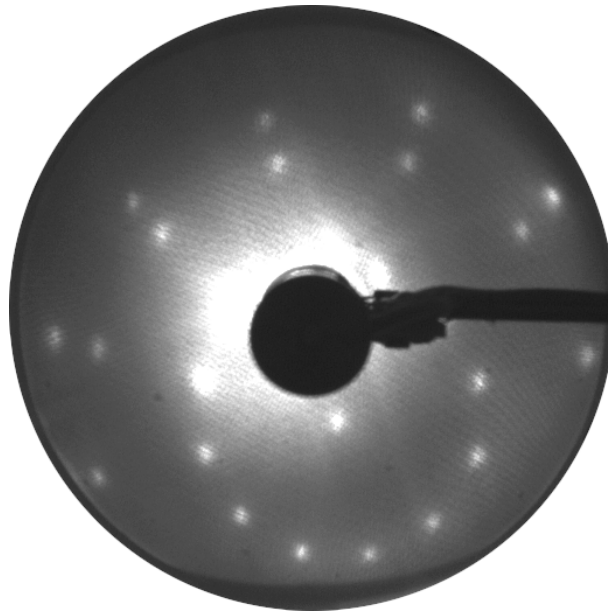


Abbildung 5.7: **LEED-Beugungsbild eines 20 nm dicken Wismutfilmes auf NaCl.** Im Vergleich zum Beugungsbild auf Si (111) ist die zwölffache Symmetrie zu erkennen, welche sich aus der sechszähligen Symmetrie des Wismuts in Verbindung mit den beiden um 90° gegeneinander verdrehten Domänen ergibt. Die Probe wurde gegenüber dem Instrument leicht gekippt, um den (0,0) - Reflex nicht hinter der Elektronenkanone verschwinden zu lassen, und um die Reflexe 2. und 3. Ordnung zu zeigen. $E=90$ eV

Unterstützt wird die im Realraum mittels AFM gewonnene Information durch das in Abb. 5.7 gezeigte Beugungsbild, das mittels LEED bei $E=90$ eV entstanden ist. Es zeigt ebenfalls die beiden, gegeneinander um 90° verdrehten Domänen, welche das ursprünglich sechszählige Beugungsbild zwölffach erscheinen lassen. Ursache ist die vierzählige Symmetrie der NaCl - Ausgangsfläche, welche den Wismutatomen beim Einrasten mehrere Vorzugsrichtungen zum Wachstum ermöglicht.

5.2.1 Von Wismut auf NaCl zum freitragenden Film

NaCl zeichnet sich durch eine bekannt hohe Löslichkeit in Wasser aus, während der Wismutfilm mit seiner extrem geringen Löslichkeit in Wasser nur in unbedeutendem Maße durch das Wasser angegriffen wird. Daher bietet es sich an, den Film durch Auflösen des Substrats in Wasser abzulösen, um seine Struktur mit der volumensensitiven Methode der Elektronenbeugung in Transmission zu untersuchen. Bei einem vorsichtigen, langsamen Eintauchen der Probe ist es dabei möglich, den Film mit der gleichen Geschwindigkeit vom Substrat zu

lösen, mit der auch das Substrat ins Wasser eintaucht. Dabei kann erreicht werden, dass der Film von der Oberflächenspannung des Wasser getragen an der Wasseroberfläche schwimmt, wo er mittels eines Netzchens, wie es für die Transmissionselektronenmikroskopie genutzt wird, geborgen werden kann. Dabei hat es sich in der Praxis herausgestellt, dass erst ab einem 15 bis 20 nm dicken Film dieser zuverlässig aus dem Wasser geborgen werden kann. Dünnere Filme sind regelmäßig während des Ablösens und des nachfolgenden Transfers auf das TEM-Netzchen zerbrochen.

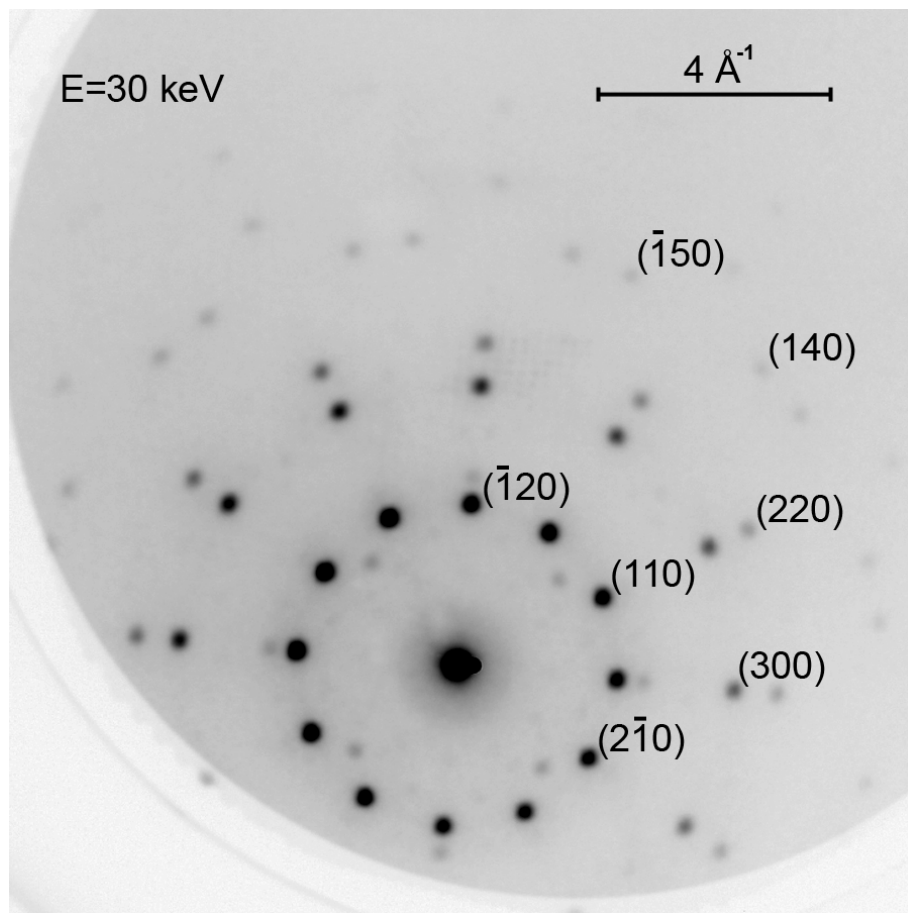


Abbildung 5.8: **TEM-Beugungsbild eines freitragenden Wismutfilmes von 22 nm Dicke.** Aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 30 keV. Eine zwölfzählige Symmetrie und die Schärfe der Reflexe deuten an, dass der Film im Volumen die an der Oberfläche mit anderen Methoden bereits erkannte Ordnung fortsetzt.

Abb. 5.8 zeigt ein Beugungsbild, welches mittels Elektronenbeugung in Transmission bei einer Elektronenenergie von 30 keV gewonnen wurde. Durch diese volumensensitive Methode ist es sichtbar, dass der Film auch in seinem Volumen in 2 um 90° zueinander gedrehten Domänen, vollständig (111) - orientiert ist.

Eine Analogie ist das ebenfalls in der Beugung 12-zählig erscheinende Wachstum auf Si (100), wo das Substrat wie NaCl (100) eine vierzählige Symmetrie aufweist. Damit eignen sich auf diese Weise gewachsene Wismutfilme neben der elektrischen Charakterisierung praktisch ideal zu Experimenten, welche hochqualitative frei stehende Filme bis hin zu einer Fläche in der Größenordnung von Millimetern benötigen. Ein eindrucksvoller Beleg für die Nützlichkeit solcher Filme sind die verschiedenen Publikationen, die auf Messung mittels zeitaufgelöster Elektronenbeugung basieren [111–113], für die die untersuchten Filme in der weiter vorn beschriebenen und im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Apparatur entstanden sind. Derartige Messungen profitieren dabei besonders von der im Vergleich zu Spaltflächen deutlich erhöhten Größe der epitaktisch gewachsenen Filme, da überwiegend nicht-reversible Prozesse untersucht werden, welche dabei Teile der Probe zerstören. Um immer wieder einen unverbrauchten Teil der Probe zur Verfügung zu haben, erfolgen viele dieser Messungen scannend, bewegen also während der Messung die Probe unter dem anregenden Laserstrahl so hinweg, dass für jeden Laserblitz ein noch unzerstörter Teil der Probe zur Verfügung steht.

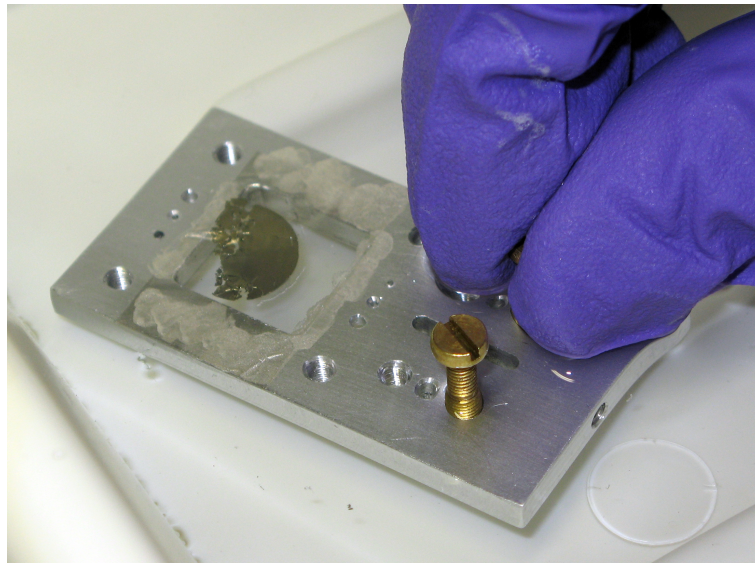


Abbildung 5.9: **Ablösen eines ultradünnen Filmes vom NaCl - Substrat:** Der Film schwimmt an der Wasseroberfläche und wird von unten mit einem ausreichend großen TEM-Netzchen aus dem Wasser gehoben. Unten rechts im Bild ist das noch nicht vollständig aufgelöste NaCl-Substrat auf dem Grund der Petrischale sichtbar. Brüche im Film treten dabei regelmäßig auf, es können mehrere Stücke mit Abmessungen von jeweils einigen mm^2 geborgen werden.

Auch bei der Präparation eines frei stehenden Filmes sind wieder die hygroskopischen Eigenschaften des NaCl zu beachten: Während der Wismutfilm selbst durch Wasser praktisch nicht angegriffen wird, so reicht bereits eine mikroskopisch kleine Öffnung im Film aus, um Wasser aus der Luftfeuchtigkeit mit dem darunterliegenden NaCl in Berührung kommen zu lassen. Ist dieses einmal geschehen, so kommt es sofort, wie in Abb 5.10 schematisch dargestellt, zur Bildung kleiner NaCl-Kristallite an der Position des Feuchtigkeitseintrittes. Dadurch wird der darüber liegende Wismutfilm mechanisch beschädigt und weitere Bereiche des NaCl sind der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Dies führt schließlich zur in Abb. 5.11 gezeigten, über die Probe wandernden Zersetzung des Filmes, der bei hoher Luftfeuchtigkeit oftmals bereits nach einer Stunde komplett mit Rissen durchzogen und daher nicht mehr verwendbar ist.

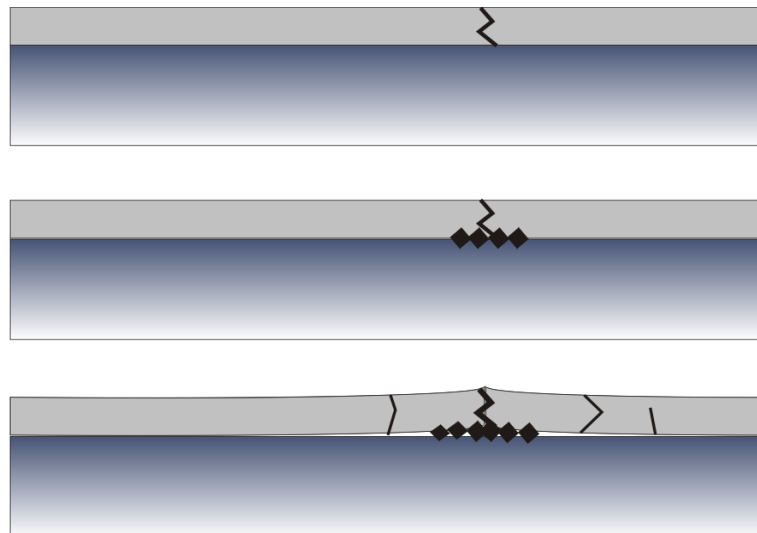


Abbildung 5.10: **Zerstörung einer Metallschicht auf NaCl:** Durch einen kleinen Riss im Film kommt das NaCl - Substrat in Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit. Im nächsten Schritt bilden sich an der Eintrittsstelle der Feuchtigkeit kleine NaCl - Kristallite. Diese Kristallitbildung verformt und schädigt den Film in ihrer Umgebung. Weitere Risse entstehen. Durch weitere Risse kann erneut Feuchtigkeit in Kontakt mit dem Substrat kommen. Die Zerstörung des Filmes breitet sich aus.

Abhilfe schafft hier neben dem Arbeiten bei trockenem Wetter eine Lagerung der bedampften Proben bis zur Verwendung im Vakuum oder in einer Schutzgasatmosphäre. Hierbei hat es sich bewährt, die Proben zusammen mit einem kleinen Beutelchen Trockenmittel in einer mit Stickstoff gefluteten, dicht schließenden Dose aufzubewahren. Bei derart geschützten Proben ist eine mehrtägige

Lagerung problemlos möglich, was auch den Versand bedampfter Proben zu kooperierenden Forschungsinstituten in aller Welt ermöglicht.

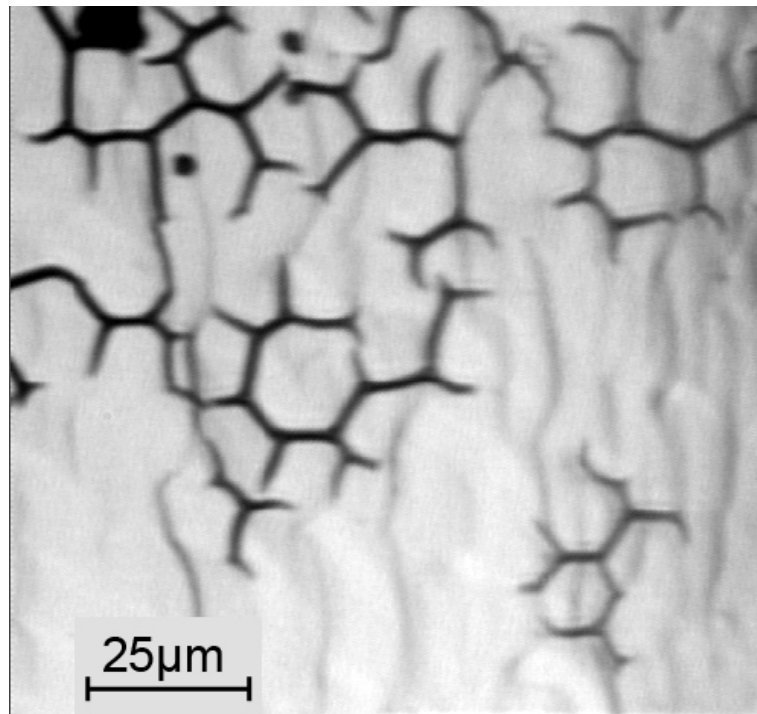


Abbildung 5.11: **Risse in einem in ähnlicher Weise (vgl. Anhang 2) präparierten und untersuchten Nickelfilm auf einem NaCl - Substrat,** nachdem er bei hoher Luftfeuchtigkeit mit dem AFM an Luft untersucht wurde. Während der Messzeit haben sich die im seitlich einfallenden Licht dunkel erkennbaren Risse vom Defekt links oben im Bild ausgehend gebildet und auf der Probe ausgebreitet. Der Mechanismus der Zerstörung ist identisch zur beschriebenen Degradation von Wismutfilmen. Aufnahme mittels Lichtmikroskop.

Kapitel 6

Elektrische Leitfähigkeit dünner Wismutfilme

Mit den im vorherigen Kapitel beschriebenen Präparationsverfahren stehen nun reproduzierbar präparierbare und in ihrer Morphologie gut verstandene Systeme bereit, um die elektrische Leitfähigkeit dünner, epitaktischer Wismutfilme zu untersuchen. Um die Messungen mit den bereits bekannten und in Kapitel 1 bereits vorgestellten Resultaten vergleichen zu können, fanden zusätzlich Kontrollmessungen an nicht-epitaktischen Filmen auf den isolierenden Substraten Quarzglas und NaCl statt.

6.1 Ausgangssituation

Wie bereits in Kapitel 1 ausführlich beschrieben, sind dünne Wismutfilme auf Grund der besonderen Materialeigenschaften schon seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Die Oberfläche derartiger Filme weist einen metallisch leitenden Oberflächenzustand [23, 44, 46, 114] auf, dessen Ladungsträgerdichte bei sehr dünnen Filmen im Dickenbereich von 10 nm um mehrere Größenordnungen über der des Volumens liegt [46]. Im Fall sehr tiefer Temperaturen unter 100 K, kommt es sogar zu isolierenden Eigenschaften des Volumens, so dass einzig der Oberflächenzustand zur Leitfähigkeit beiträgt. Die Fermi-Fläche dünner Bi (111) – Filme weist dabei eine Reihe von besonderen Eigenschaften auf: Es entsteht an der Oberfläche durch eine Brechung der Inversionssymmetrie eine Rashba-artige Spin - Bahn - Wechselwirkung [30], welche zu einer Aufspaltung der Zustände in der Größenordnung von einigen zehn meV führt. Diese Aufspaltung ist mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie von meh-

renen Arbeitsgruppen unabhängig voneinander erfolgreich beobachtet worden und wurde auch mittels tight-binding – Theorie von Saito et al. theoretisch nachvollzogen [4]. Eine Folge dieser starken Spin - Bahn - Kopplung ist, dass für eine Streuung von Ladungsträgern im Oberflächenzustand strenge Auswahlregeln gelten und somit Streuungen stark unterdrückt sind. Dies führt schließlich in letzter Konsequenz zu extremen freien Weglängen in der Größenordnung von Millimetern [53].

6.2 Die elektrische Kontaktierung dünner Wismutfilme

Ziel der elektrischen Charakterisierung ist, den Stromtransport im Wismutfilm zu untersuchen. Hierzu ist es zunächst erforderlich, den Film mit möglichst geringem Übergangswiderstand und falls möglich ohmsch zu kontaktieren und die Kontaktierung anschließend selbst zu charakterisieren, um eventuelle Messartefakte welche durch den Kontakt zwischen Messspitze und Film entstehen, abschätzen und bei der Interpretation der Messergebnisse, falls notwendig, berücksichtigen zu können.

Zu diesem Zweck wurde in einer Reihe von Vorversuchen zunächst die Verwendbarkeit einer direkten Kontaktierung des Filmes durch abgesenkte Wolframnadeln überprüft.

Für diese Vorversuche wurden Wismutfilme verschiedener Dicke im UHV auf Quarzglassträger mit einer Rauigkeit von einigen nm auf der Skala typischer AFM - Gesichtsfelder aufgedampft. Anschließend wurden die Proben aus dem UHV heraustransferiert und die Messungen zum Test der Kontaktierung fanden an Luft statt. Für die Messungen wurden die Filme mit zwei Messspitzen aus Wolfram kontaktiert. Nach der Kontaktierung wurden $I(U)$ -Kennlinien aufgenommen, bei denen die Spannung kontinuierlich erhöht wurde, bis es schließlich zu einem Versagen des Filmes und in Folge dessen zu einer Unterbrechung des Stromflusses kam.

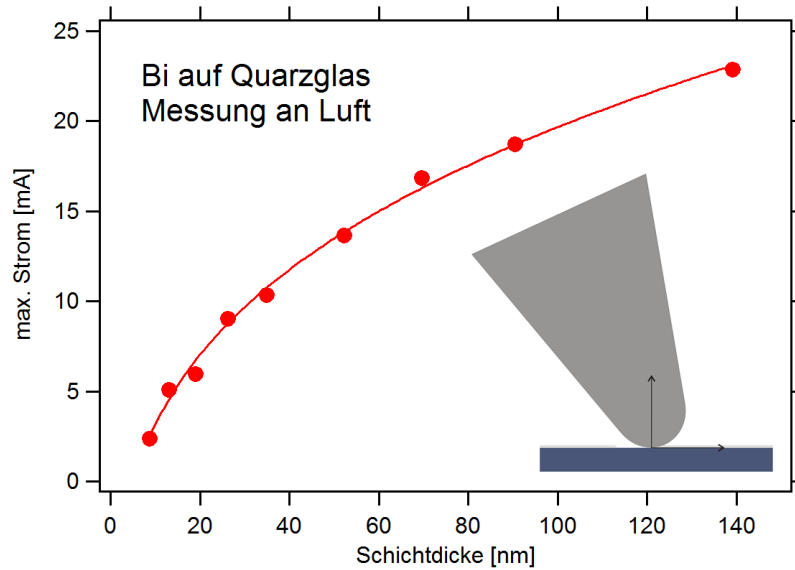


Abbildung 6.1: **Maximaler Strom in Abhängigkeit von der Dicke des Wismutfilmes** Die kugelförmige Spitze mit im Vergleich zur Filmdicke sehr großem Radius bricht den Film auf, hat nur an der Frontfläche (rechts) Kontakt zum Film und hinterlässt ein vom Film befreites Substrat nach Entfernen der Spitze. Auf diese Weise ergibt sich ein maximaler Strom proportional zur Kontaktfläche zwischen Film und Spitze, der durch einen $d^{\frac{1}{4}}$ -Verlauf angenähert werden kann.

Zu beobachten war dabei ein Verlauf, der sich durch eine Abhängigkeit des maximal möglichen Stromes von der 4. Wurzel der Schichtdicke beschreiben lässt. Erklärbar ist ein solcher Verlauf dadurch, dass die Nadeln bei Berührung des Filmes zu einer Absplitterung führen, wie sie auch nach dem Kontaktieren der Proben sichtbar ist. Eine derartige Absplitterung mit einer Breite von $30\text{ }\mu\text{m}$ und darüber sorgt dafür, dass die Nadeln nur an ihrer Vorderseite den Film kontaktieren. Eine solche Kontaktierung führt dazu, dass die Breite der Kontaktfläche nahezu unabhängig von der Schichtdicke ist. Die Länge des kontaktierenden Bereichs kann dann seitlich und in der Höhe als ein Kreisbogen beschrieben werden. Eine Näherung $\cos(x) \approx 1 - x^2/2$ führt schließlich zu der genannten wurzelförmigen Abhängigkeit der kontaktierenden Länge von der Schichtdicke, welche bei einer Anwendung in zwei Dimensionen zur 4. Wurzel führt. Diese Näherung ist hier problemlos anwendbar, da die dicksten, untersuchten Filme mit einer Schichtdicke von 80 nm eine Dicke hatten, welche nur 1% des Radius der Kontaktspitzen entspricht.

Auf diese Weise ist damit die unmittelbare Kontaktfläche zwischen Probe und Kontaktnadel als Ort des Versagens des Films identifiziert. Abhilfe gegen die-

sen unerwünschten Effekt liefern Kontaktpads aus bei Raumtemperatur, wie in Abb. 6.2 gezeigt, polykristallin gewachsenem Gold, welche auf die zu untersuchenden Wismutfilme aufgedampft werden. Durch die hohe elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Goldes wird der Strom zuverlässig großflächig in den Wismutfilm eingeleitet. So werden die zu hohen Stromdichten an der Kontaktfläche zwischen Wolframspitze und Wismutfilm vermieden. Eine hierzu komplementäre Beobachtung war der Effekt, dass es bei elektrischen Charakterisierungen während des Kühlens der Probe häufig zu Kontaktverlusten kam: Durch die thermische Längenänderung in der Probenbühne vergrößert sich bei fallender Temperatur minimal der Abstand der Kontaktnadeln. Damit bewegen sich die Nadeln über einen Bereich der Probe, auf dem sie bereits während des Kontaktierungsvorgangs den Film zerstört haben. Somit kommt es zum Verlust des Kontaktes zwischen Nadel und Film. Abhilfe ist hier einfach: Messungen dürfen nur bei steigender Temperatur nach dem Erreichen der tiefsten gewünschten Temperatur stattfinden.

Auf die von Jnawali verwendeten Wolframsilizid-Pads [47] wurde bewusst verzichtet, auch wenn diese gegenüber Gold den Vorteil der Wiederverwendbarkeit der Proben geboten hätten. Da das Wachstum von Wismut auf diesen Pads nicht kontrolliert epitaktisch erfolgt und möglichst wenig störende Einflüsse auf das Volumen des Films erzielt werden sollten, wurde zunächst ein großflächiger epitaktischer Film wie in Kapitel 4 und 5 beschrieben präpariert und anschließend kontaktiert.

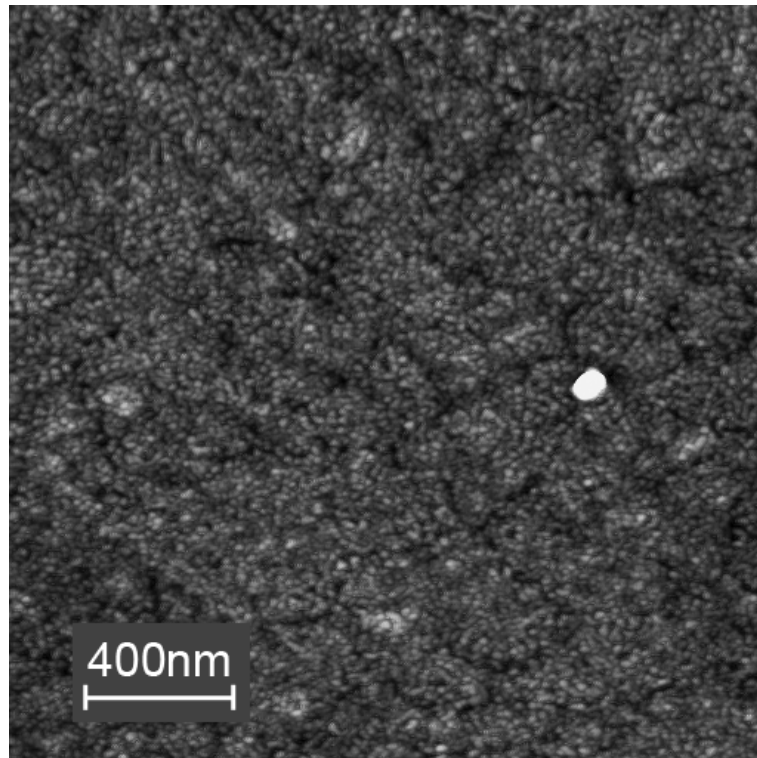


Abbildung 6.2: **20 nm Gold auf einem epitaktischen Wismutfilm auf NaCl:** Zu erkennen ist das polykristalline Wachstum des Goldes in Form von wenige nm kleinen Kristalliten nahezu identischer Größe. Die Rauigkeit ist gegenüber dem Wismutfilm ohne Goldkontakte bedingt durch diese Polykristallinität näherungsweise verdoppelt. NC-AFM $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$.

Die verwendete Kontaktgeometrie

Um eine Vergleichbarkeit aller Messungen zu gewährleisten, wurde für alle elektrischen Messungen für diese Arbeit die gleiche Schattenmaske zur Erzeugung der Kontaktpads verwendet und die Schichtdicke der Kontaktpads aus Gold wurde bei allen Messungen konstant gehalten:

Zur Anwendung kam eine lasergeschnittene Schattenmaske aus Molybdän mit 14 in einem quadratischen Raster angeordneten Kontaktpads, von denen jedes die Ausmaße $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ hat. Der Abstand benachbarter Kontaktpads betrug dabei ebenfalls 1 mm , was die Umrechnung des gemessenen Widerstandes zwischen zwei der Pads in einen spezifischen Widerstand bzw. in einen Flächenwiderstand erleichterte (vgl. Kapitel 3.3). Die Schichtdicke der bei Raumtemperatur aufgedampften Kontaktpads betrug bei allen Messungen 22 nm .

Ein weiterer Vorteil der verwendeten Kontaktpads ist die Tatsache, dass Gold eine um mehr als 2 Größenordnungen größere spezifische Leitfähigkeit besitzt,

als Wismut. Auf diese Weise verlieren mikroskopische Bewegungen der Kontaktnadeln auf der Probe, wie sie aufgrund einer geringen, nicht zu vermeidenden thermischen Drift des verwendeten Aufbaus auftreten können, nahezu jegliche Relevanz.

Der Ablauf der einzelnen Messungen

Es wurden Wismutfilme mit den Schichtdicken 8 nm, 15 nm, 25 nm, 40 nm und 80 nm nach den jeweiligen, im Vorfeld der elektrischen Messkampagnen bestimmten und in Kapitel 4.3 beschriebenen, bestmöglichen Präparationsprozeduren aufgedampft und falls notwendig nach dem Aufdampfen getempert. Nachdem die Proben im Probenhalter auf Raumtemperatur abgekühlt wurden, wurden die Proben in die elektrische Messkammer transferiert und dort durch Einleiten von flüssigem Stickstoff in die Durchflussskühlung der Probenbühne auf etwa -100 °C abgekühlt. Danach wurden die Messnadeln auf die Kontaktpads abgesenkt und während sich die Probe langsam wieder auf Raumtemperatur erwärmte, wurden $I(U)$ -Kennlinien aufgenommen, aus denen sich die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes berechnen ließ. Messungen oberhalb von Raumtemperatur wurden nicht durchgeführt, um mögliche thermisch getriebene Morphologieänderungen (Tempereffekte) auf der Probe als Ursache für Leitfähigkeitsänderungen auszuschließen. War die Raumtemperatur schließlich erreicht, so wurde die Probe erneut abgekühlt und die Messreihe wiederholt. Messreihen, die sich bei der sofortigen Wiederholung nicht reproduzieren ließen, wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Statt dessen wurde in derartigen Fällen die entsprechende Präparation wiederholt, und die elektrische Charakterisierung fand an einer neuen Probe statt. Die häufigste Ursache für derartige, in Einzelfällen aufgetretene Nichtreproduzierbarkeiten waren durch mechanische Schwingungen im experimentellen Aufbau bedingte Kontaktverluste. Wahrscheinlichster Grund für derartige Schwingungen sind auch als Mensch direkt fühlbare Vibrationen des gesamten Gebäudes, die durch schwere Nutzfahrzeuge und Straßenbahnen direkt vor dem Universitätsgebäude hervorgerufen werden. Abb. 6.3 zeigt an einem 25 nm dicken Film auf den untersuchten Substraten aufgenommene $I(V)$ - Kennlinien. Diese belegen, dass an allen untersuchten Systemen der zur Messung aufgebaute Stromkreis ein ohmsches Verhalten zeigte.

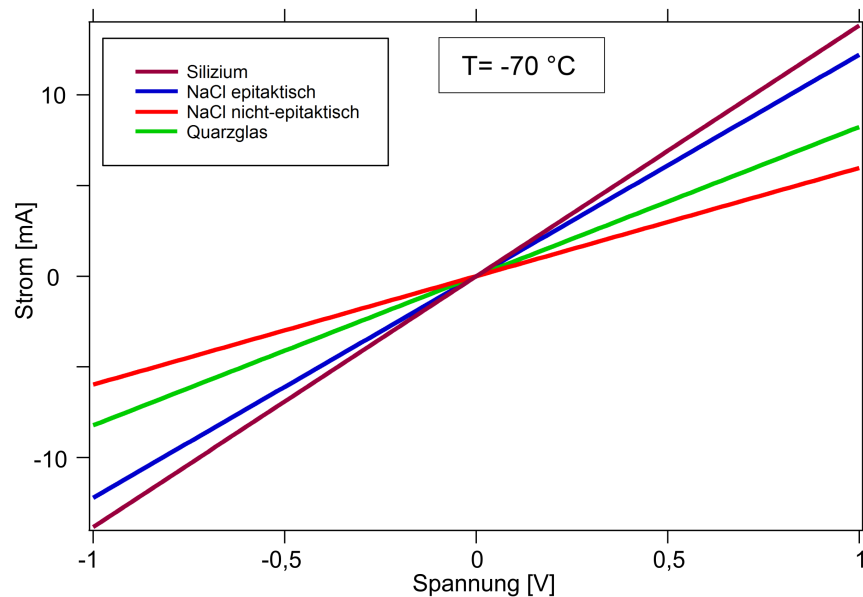


Abbildung 6.3: **Beispielhafte I(V) - Kennlinien bei -70 °C.** Auf allen untersuchten Substraten wurden lineare Kennlinien aufgenommen, die ein ohmsches Verhalten des gesamten zur Messung aufgegebenen Stromkreises belegen. Die Schichtdicke war in allen vier Messungen jeweils 25 nm.

6.3 Elektrische Untersuchungen an epitaktischen Wismutfilmen

Epitaktische Wismutfilme mit einer Dicke von 8 bis 80 nm wurden auf Si (111) - Substraten entsprechend der in Kapitel 4 beschriebenen Vorgehensweise präpariert und anschließend mit Goldkontakten versehen. Die so entstandenen Kontaktstrukturen ließen sich nach Ablauf der Leitfähigkeitsmessungen selbst durch mehrmaliges Tempern bei einer Temperatur von 1240 °C nicht mehr von der Probe entfernen. Statt dessen trat eine bereits mit dem bloßen Auge sichtbare Aufrauung der Probe im Bereich der vorherigen Goldpads auf. Bereits im gering vergrößernden Lichtmikroskop ist im Bereich dieser Pads dann die Bildung von Tröpfchen in Verbindung mit einer massiven Aufrauung des Substrates erkennbar.

Aufgrund dieser Beobachtung wurde auf die mehrfache Verwendung der Siliziumproben verzichtet und nur jeweils eine Schichtdicke pro verwendeter Siliziumprobe untersucht. Auch auf das “Nachdampfen”, also das Aufdampfen von zusätzlichem Wismut auf einen bereits fertig präparierten Film, wurde verzichtet, um möglicherweise ungünstiges, nicht kontrollierbares Filmwachstum von Wismut auf den polykristallinen Goldpads als Ursache für mögliche Messfeh-

ler auszuschließen. Ebenfalls nicht auszuschließen wären Effekte durch variable Rauigkeiten des Films bei einem derartigen Nachdampfen wie sie von Jnawali et al. zur gezielten Beeinflussung des Oberflächenzustandes [49] herbeigeführt wurden.

Als Substrat kam (111) - orientiertes Silizium des Anbieters Crystec, Berlin mit einem spezifischen Widerstand von mehr als $9000\ \Omega\text{cm}$ zum Einsatz, um den Einfluss von parallel zum Film durch das Substrat fließendem Strom so weit wie möglich zu minimieren.

6.3.1 Elektrische Leitfähigkeit epitaktischer Wismutfilme auf Si (111)

Die präparierten und getemperten Filme wurden in die Messkammer zur elektrischen Charakterisierung transferiert, auf die tiefste sinnvoll erreichbare Temperatur gekühlt, in kaltem Zustand mit den Messspitzen kontaktiert und anschließend im Temperaturbereich zwischen der tiefsten erreichten Temperatur und Raumtemperatur charakterisiert. Das Aufheizen geschah durch Abstellen der Stickstoffeinleitung mit nachfolgender langsamer Erwärmung durch Strahlung von den Kammerwänden sowie Wärmeleitung über die Probenbühne. Der Abstand der einzelnen $I(U)$ - Kennlinien auf der Temperaturskala betrug dabei in allen Fällen 3 K. Die Zeitdauer der einzelnen Messungen war in allen Fällen sehr kurz verglichen mit der Zeit die für eine weitere Erwärmung um 3 K erforderlich war.

Alle während der Messkampagne an Filmen auf hochohmigen Siliziumproben aufgenommenen Kennlinien wiesen dabei einen linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Strom auf, der auf ein ohmsches Verhalten des Systems Kontaktnadel - Goldpad - Wismutfilm - Goldpad - Kontaktnadel schließen lässt.

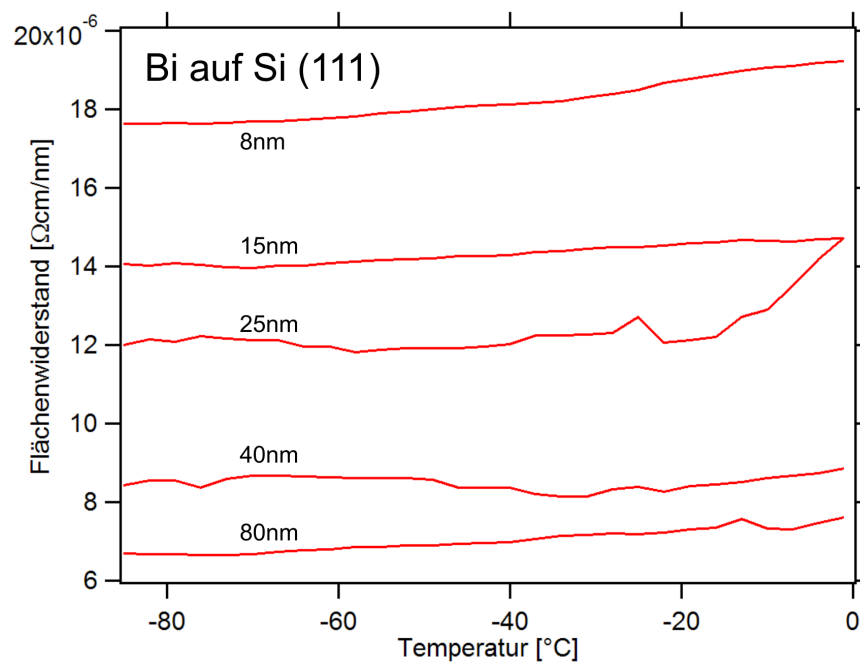


Abbildung 6.4: **Temperaturabhängigkeit des Flächenwiderstandes von Wismutfilmen auf Si (111) im Bereich von 8 nm bis 80 nm Schichtdicke.** Erkennbar ist in allen Fällen ein positiver Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, der sich in einem positiven Trend der Messkurven äußert. Darüber hinaus nimmt der Absolutwert des Widerstands mit der Schichtdicke zu.

In Abb. 6.4 wurde der aus den beschriebenen Messreihen bestimmte Flächenwiderstand für alle untersuchten Schichtdicken gegen die Temperatur der Probe aufgetragen. Erkennbar ist in allen Fällen und für alle Schichtdicken ein positiver Temperaturkoeffizient des Widerstandes, was auf eine metallische Leitfähigkeit des Filmes schließen lässt. Durch eine Auftragung der Änderung des Flächenwiderstands gegenüber dem bei -85 °C für die jeweilige Schichtdicke bestimmten Wert, ist der positive Trend in Abb. 6.5 besser sichtbar.

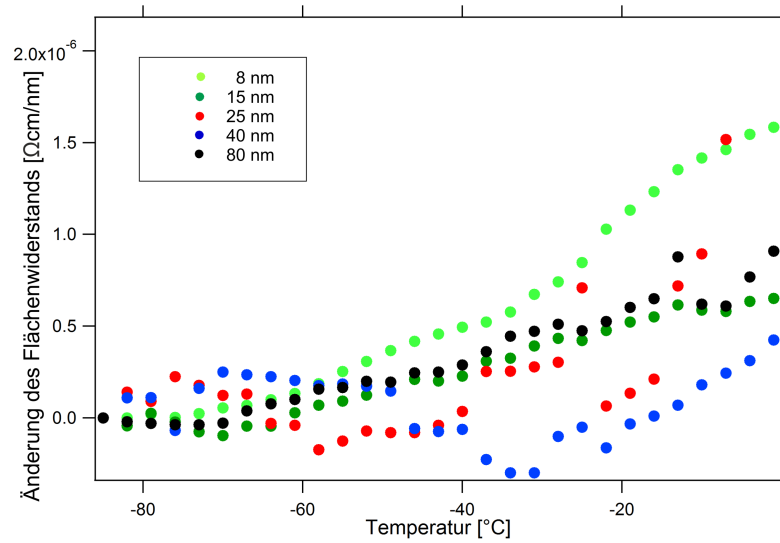


Abbildung 6.5: **Änderung des Flächenwiderstands** gegenüber dem bei -85 $^{\circ}\text{C}$ gemessenen Wert. Der für alle untersuchten Schichtdicken ansteigende Verlauf lässt auf ein metallisches Verhalten der Leitfähigkeit schließen.

Somit ist bei auf Silizium präparierten epitaktischen Filmen mit der angewandten Methodik im untersuchten Temperaturbereich sowie im untersuchten Schichtdickenbereich keinerlei Hinweis auf eine halbleitende Charakteristik zu beobachten, was in Übereinstimmung mit den Resultaten von Rosenbaum [42] ist, der als erster bei größeren Schichtdicken als im hier untersuchten Fall ebenfalls Hinweise auf ein metallisches Verhalten von epitaktischen Wismutfilmen auf Si (111) beobachtet hat. Für den untersuchten Schichtdickenbereich bestätigen ebenfalls Aitani und Hirahara diese Beobachtung eines metallischen Leitens [28, 60].

Abbildung 6.6 zeigt die Flächenleitfähigkeit als Kehrwert des Flächenwiderstandes bei zwei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die linearen Fits schneiden die Y-Achse bei einer signifikant von null verschiedenen Leitfähigkeit. Hier ist rechnerisch der Anteil des Filmvolumens an der Leitfähigkeit null und ausschließlich der Anteil des Oberflächenzustands an der Leitfähigkeit wird sichtbar. Dieser Verlauf entspricht qualitativ der Abhängigkeit von Filmdicke und Leitfähigkeit, wie er aus Abb. 5.8 in [48] extrahiert werden kann, indem man bei einer selbst festgelegten Temperatur (beispielsweise 70 K) die Messwerte in den Teilabbildungen a bis e abliest und in einer in Abb. 6.6 gezeigten Weise aufträgt.

Für eine metallische Leitfähigkeit des Filmvolumens spricht darüber hinaus der Verlauf des volumenabhängigen Teils der Flächenleitfähigkeit, wie er ebenfalls

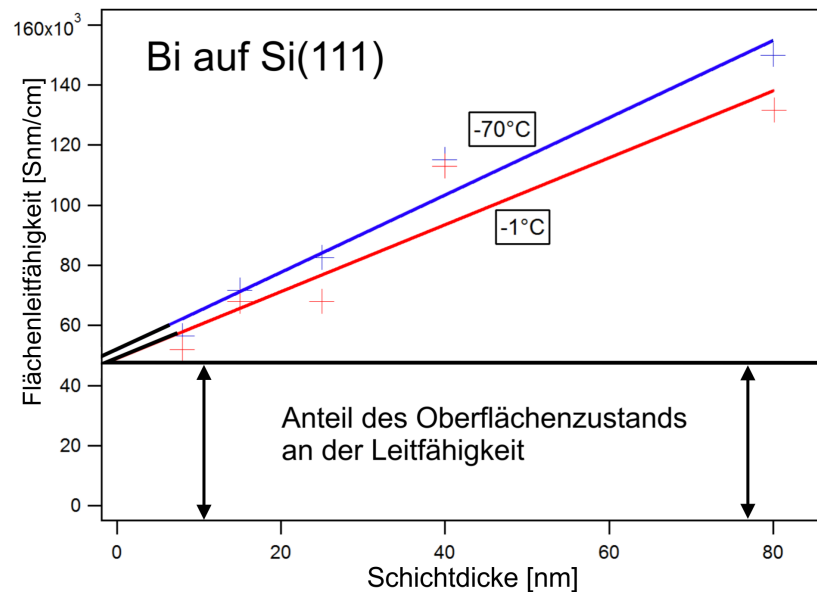


Abbildung 6.6: **Flächenleitfähigkeit von Wismut auf Silizium bei zwei verschiedenen Temperaturen.** Für die Schichtdicke nahe null geht der Widerstand gegen einen von null verschiedenen Wert, der dem Anteil des Oberflächenzustandes entspricht. Der Volumenanteil der Leitfähigkeit skaliert näherungsweise mit $1/T$, was weitere Hinweise auf eine metallische Charakteristik liefert.

in Abb. 6.5 zu erkennen ist. Der Volumenbeitrag des Flächenwiderstands nimmt näherungsweise proportional zur absoluten Temperatur zu, wie es für einen metallischen Leiter zu erwarten ist. Abweichungen von diesem Verhalten erklären sich durch die mit abnehmender Temperatur drastisch abnehmende Ladungsträgerdichte sowie durch verbleibende parasitäre Widerstände.

Der Oberflächenzustand selbst zeigt, wie aus den Schnittpunkten der Fits mit der y-Achse in Abb. 6.6 zu erkennen ist, ebenfalls einen positiven Temperaturkoeffizienten, was mit der Beschreibung einer metallischen Charakteristik in [115] konsistent ist.

6.3.2 Elektrische Untersuchungen an epitaktischen Wismutfilmen auf NaCl

Für die elektrischen Untersuchungen an Wismutfilmen auf NaCl musste ein Weg gefunden werden, die NaCl - Kristalle mit dem darauf aufgedampften Film thermisch möglichst gut an die kühlbare Probenbühne zu koppeln. Zu diesem Zweck wurden die Proben vor der Präparation der Oberfläche gemäß der in Kapitel 5 beschriebenen Vorgehensweise mit einem UHV-kompatiblen Zweikomponenten-

klebstoff (Varian TorrSeal) auf Siliziumstücke aufgeklebt, wobei zum Erreichen einer zuverlässigeren Klebeverbindung die Verklebung auf der unpolierten Seite des Siliziums erfolgte. Einerseits ist damit die glatte polierte Seite des Siliziums in bestmöglichem thermischem Kontakt mit der kühlbaren Probenbühne und andererseits dient der Kleber als Wärmeleitpaste und verbessert die thermische Ankopplung zwischen Silizium und NaCl. Zum Einsatz kamen hierfür Siliziumwafer des Anbieters Wafernet. Die elektrischen Eigenschaften des verwendeten Siliziums waren hier ohne Belang, da der zu untersuchende Film durch das NaCl - Substrat und den ebenfalls nicht leitfähigen Klebstoff vollständig vom Silizium isoliert war. Nach dem Aushärten des Klebstoffs wurden die Proben mitsamt dem Siliziumträger entsprechend der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Vorgehensweise präpariert, in die Anlage transferiert und dort mit Wismut bedampft. Anschließend wurden die Wismutfilme mit Kontaktpads versehen und im Temperaturbereich zwischen $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Raumtemperatur elektrisch charakterisiert.

Es wurden wiederum Filme mit einer Schichtdicke von 8 nm, 15 nm 25 nm, 40 nm und 80 nm untersucht. In allen Fällen war nach der Kontaktierung mittels Gold - Kontaktpads ein ohmsches Verhalten aus den aufgenommenen $I(U)$ - Kennlinien ableitbar.

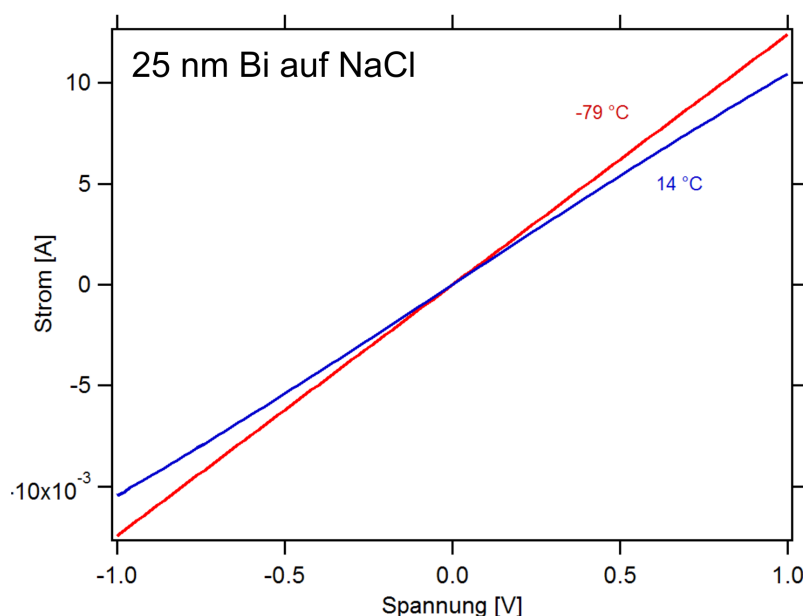


Abbildung 6.7: $I(V)$ - Kennlinien gemessen an einem 25 nm dicken Wismutfilm auf NaCl. Zu erkennen ist neben dem ohmschen Verhalten bereits der positive Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes.

Wie im Fall der auf Silizium gewachsenen Filme wurde auch hier wiederum ausgehend vom gekühlten Film die Temperatur durch Abschalten des Kühlmittelflusses ansteigen gelassen und jeweils im Abstand von 3 K eine $I(U)$ - Kennlinie, wie sie in Abb. 6.7 zu erkennen ist, aufgenommen. Durch einen linearen Fit an jede dieser Kennlinien wurde im Anschluss daran der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und unter Berücksichtigung der Probengeometrie und Schichtdicke in einen spezifischen Widerstand umgerechnet.

Aus dem spezifischen Widerstand, der aus den Messdaten in der genannten Weise bestimmt wurde, konnten dann in den nächsten Auswerteschritten der Flächenwiderstand der Filme sowie die jeweiligen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes bestimmt werden. Eine Auftragung der derart bestimmten, Flächenwiderstände gegen die Temperatur ergibt schließlich das in Abb. 6.8 und in Form einer differentiellen Auftragung in Abb. 6.9 gezeigte Resultat:

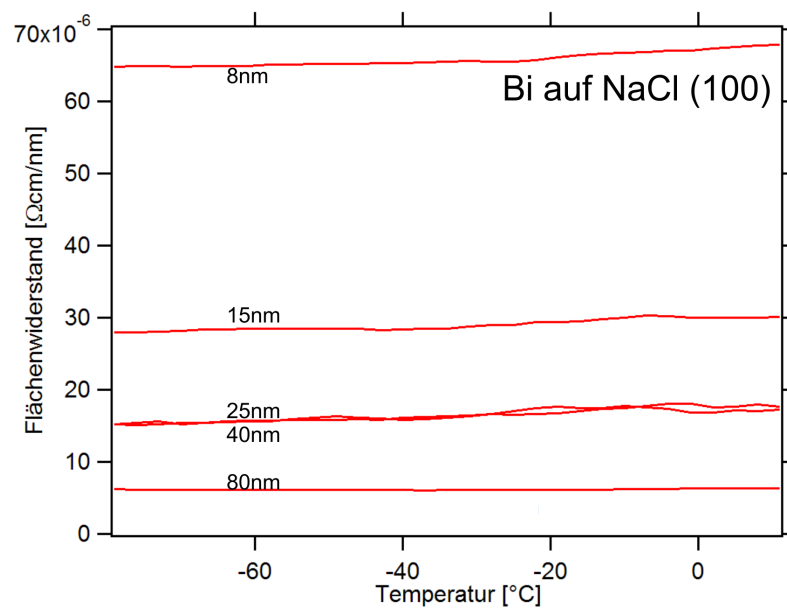


Abbildung 6.8: **Temperaturabhängigkeit des Flächenwiderstandes** bei verschiedenen Schichtdicken im Bereich von 8 bis 80 nm. Bedingt durch die Schichtdickenabhängigkeit des Gesamtwiderstands und den fehlenden Oberflächenzustand entsteht eine Skalierung, die die in Abb. 6.8 gezeigte Differenzbildung erforderlich macht, um den Verlauf mit steigender Temperatur klarer zu erkennen.

In Abb. 6.8 ist schwach zu erkennen, dass der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes über den Bereich von 8 bis 40 nm einen positiven Trend aufweist, was darauf hinweist, dass das Wismut über diesen Schichtdickenbe-

reich eine überwiegend metallische Leitfähigkeit aufweist. Der 80 nm dicke Film ist mit einem über die Temperatur nahezu konstanten Flächenwiderstand als ungewöhnlich anzusehen. Weiterhin fällt auf, dass die Schichtdickenabhängigkeit des Flächenwiderstands über den untersuchten Schichtdickenbereich deutlicher ausfällt, als auf dem Siliziumsubstrat. Dieser Effekt ist eine Folge der höheren Flächenwiderstände auf NaCl insbesondere bei sehr dünnen Filmen durch den fehlenden, zum Volumen parallel geschalteten Oberflächenzustand, welcher wie in Abb. 6.10 gezeigt, auf dem NaCl - Substrat nicht zur Leitfähigkeit beiträgt. In Abb. 6.10 liegt die Leitfähigkeit des 80 nm dicken Films allerdings auf einer Geraden mit den anderen untersuchten Filmen auf diesem Substrat. Dies spricht für eine erfolgreiche Kontaktierung. Eine mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten wäre eine zu geringe Andruckkraft der Messspitzen, die in Verbindung mit der thermischen Ausdehnung der Bühne kontinuierlich während der Messreihe den Abstand der Spitzen verringert hat und so die Zunahme des Widerstandes während der Messung kompensierte.

Eine Auftragung der Änderung des Flächenwiderstands $\rho - \rho_{-79^\circ\text{C}}$ zeigt den Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Flächenwiderstands deutlicher:

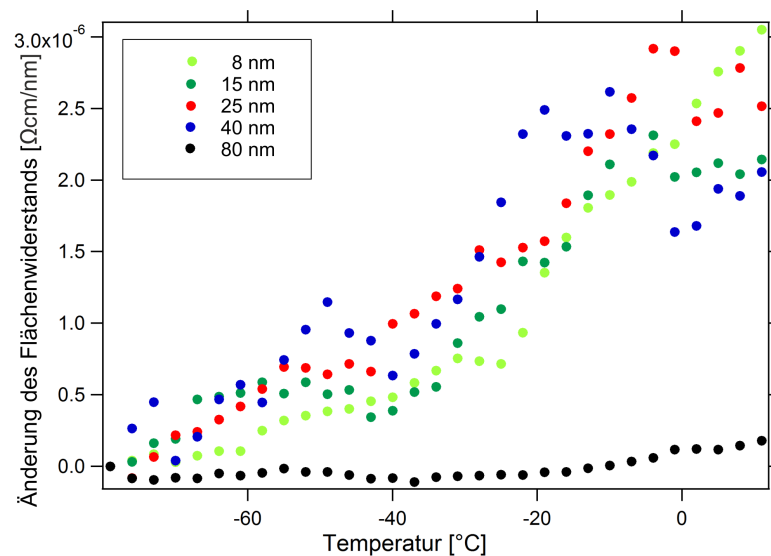


Abbildung 6.9: **Änderung des Flächenwiderstands** mit steigender Temperatur bei verschiedenen Schichtdicken. Der positive Temperaturkoeffizient wird in dieser Auftragung sichtbar.

Trägt man in diesem Fall, wie in Abb. 6.10 zu sehen, die Flächenleitfähigkeit gegen die Schichtdicke für verschiedene Temperaturen auf, so ist der Anteil des Oberflächenzustands nicht mehr zu erkennen, was, wie bereits erwähnt, im kla-

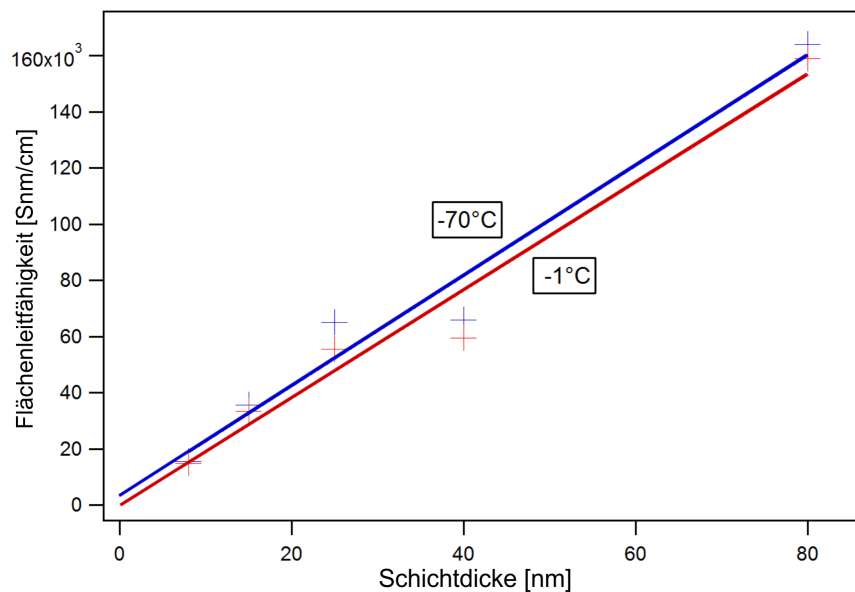


Abbildung 6.10: **Flächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur:** Gemessen auf NaCl - Substraten bei verschiedenen Schichtdicken und Temperaturen. Der Fit hin zu $d=0$ zeigt, dass Leitung im Oberflächenzustand im Gegensatz zu Filmen auf Silizium keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leistet. Weiterhin ist gegenüber Silizium der Temperaturkoeffizient des Widerstandes wie durch einen Vergleich mit Abb. 6.5 erkennbar, bereits leicht reduziert.

ren Gegensatz zu den Resultaten auf dem Siliziumsubstrat steht. Durch diese Beobachtung sind die Filme auf NaCl ein besonders interessantes Studienobjekt. Bislang wurden in vielen Arbeiten, wie sie bereits in Kapitel 1 vorgestellt wurden, epitaktische Filme auf Silizium untersucht. Dabei wurde stets eine Parallelschaltung von Volumenleitfähigkeit und Leitfähigkeit im Oberflächenzustand vermessen. Hier stehen mit epitaktischen Filmen auf NaCl erstmals Filme zur Verfügung, welche einen hohen Grad an kristalliner Ordnung im Volumen ohne die Existenz einer signifikanten bis dominanten Leitfähigkeit im Oberflächenzustand anbieten.

Eine denkbare Ursache für diesen Effekt ist eine wiederkehrende Unterbrechung des Oberflächenzustandes durch Stufen im NaCl. Während auf einer Skala von typischen AFM - Gesichtsfeldern das NaCl praktisch atomar glatt ist, kommt es auf größeren Skalen zu teils erheblichen Stufenbündeln, welche die Fehlneigung des Substrats beim Schleifen der in Kapitel 5.1 beschriebenen Kristalle ausgleichen. Weiterhin zeigt Abb. 5.6 beispielhaft Stufen auf der Oberfläche des Films, welche ebenfalls den Oberflächenzustand unterbrechen. Ursache für solche Stufen ist ein nicht vollständig ausgeheilter Film, da die für ein vollständiges

Ausheilen zu erwartenden Temperaturen um Bereich von 150 °C bis 200 °C mit einem Bi-Film auf NaCl nicht erreichbar waren. Ausheilen oberhalb von 75 °C führte jedoch reproduzierbar zu einer Zerstörung der Filme.

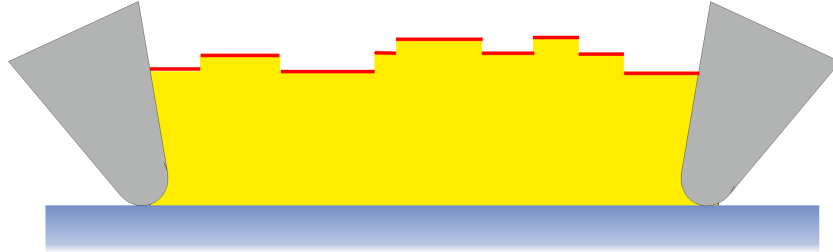


Abbildung 6.11: **Stufen von erheblichen Ausmaßen unterbrechen den durchgehenden Oberflächenzustand.**

Abb. 6.11 zeigt eine Modellvorstellung eines solchen, von im Vergleich zu den eine Bilage hohen Stufen im perfekt gewachsenen Film, durch große Stufen und Rauigkeiten unterbrochenen Oberflächenzustandes. Ein derartiges Verhalten konnten auch Wells et al. in makroskopischen Leitfähigkeitsmessungen an einem massiven Bi-Einkristall beobachten [58], welcher mittels Sputterätzen gereinigt wurde und dessen Oberfläche möglicherweise geschädigt wurde.

Bereits die Rohdaten in Abb. 6.3 und Abb. 6.7 erlauben weitere Rückschlüsse auf ein überwiegend metallisches Verhalten, bei dem der Temperaturkoeffizient des Widerstandes allerdings gegenüber dem nahezu perfekten Film auf Silizium bereits reduziert ist. Dieses Verhalten der Filme regt dazu an, weitere Experimente an nicht epitaktischen Filmen durchzuführen, um zu beobachten, was sich bei einer weiter aufrauenden Oberfläche und der Einführung von weiteren Korngrenzen in den Film verändert.

6.4 Elektrische Untersuchungen an nicht epitaktischen Wismutfilmen

Neben den epitaktische gewachsenen Filmen auf NaCl und auf Silizium wurden Messungen an nicht epitaktischen Filmen durchgeführt. Einerseits ermöglichen diese Messungen, den Einfluss der Morphologie zu studieren, und andererseits sind diese Messungen eine Brücke zu früher publizierten Arbeiten, welche unter exakt definierten UHV-Bedingungen nachvollzogen werden sollten, um die Ergebnisse vergleichen und einordnen zu können. Diese Filme wurden durch

Aufdampfen von Wismut bei Raumtemperatur auf NaCl und Quarzglas durchgeführt, wobei zur Vergleichbarkeit der Resultate die zunächst präparierten Filmdicken auf Quarzglas identisch waren mit denen der epitaktischen Filme.

6.4.1 Elektrische Leitfähigkeit von Wismutfilmen auf SiO₂

Auf ein mit 2-Propanol und Ethanol gereinigtes und zunächst mit Hilfe der Schleusenheizung im Hochvakuum ausgegastetes SiO₂-Substrat wurde im UHV nach einem weiteren Ausgasen bei 200 °C bei Raumtemperatur Wismut aufgedampft. Dabei wurden wiederum die bei der Untersuchung epitaktischer Filme verwendeten Schichtdicken präpariert. Am Beispiel eines 25 nm dicken Filmes wurde zum Vergleich zu epitaktischen Filmen aus AFM-Daten die Rauigkeit bestimmt. Diese lag im Fall des untersuchten Filmes bei 3,8 nm (rms). Damit ist die Rauigkeit bei derartigen Filmen gegenüber den epitaktisch gewachsenen um den Faktor 6 erhöht, was zusammen mit der nicht zu erkennenden kristallinen Ordnung in Abb. 6.12 deutlich die morphologischen Unterschiede zu den epitaktischen Filmen beschreibt.

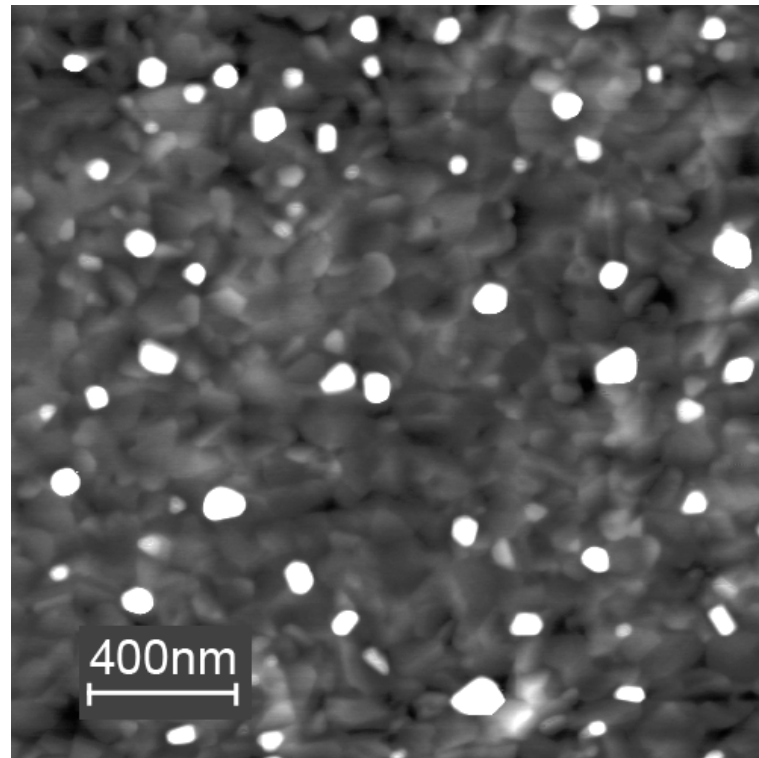


Abbildung 6.12: **25 nm Bi auf einem Quarzglassträger.** Das Quarzglas gibt dem Wismut beim Wachstum keinerlei kristalline Ordnung vor und führt daher nicht zu einem epitaktischen Filmwachstum. Es sind nicht einmal die für unausgeheilte epitaktische Filme typischen, dreieckigen Pyramiden erkennbar. NC-AFM, $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$.

Ebenso wie die Morphologie sich von derjenigen epitaktischer Filme unterscheidet, so unterscheiden sich die elektrischen Eigenschaften der auf einem Glassubstrat gewachsenen Filme von denen epitaktischer Filme. Ramadan et al. berichteten in [116], dass im Bereich 10 bis 180 nm die typische Korngröße monoton ansteigt. Allerdings werden 60 nm Kristallitgröße auch bei den dicksten untersuchten Filmen nicht überschritten, was auch mit Abb. 6.12 in Übereinstimmung ist. Kristallite mit Abmessungen von mehreren hundert Nanometern, wie sie Boffoue et al. mittels laserunterstützter Deposition [117] erzeugt haben, konnten weder von Ramadan et al. noch im Rahmen dieser Arbeit mittels MBE auf Quarzglassubstraten erzeugt werden.

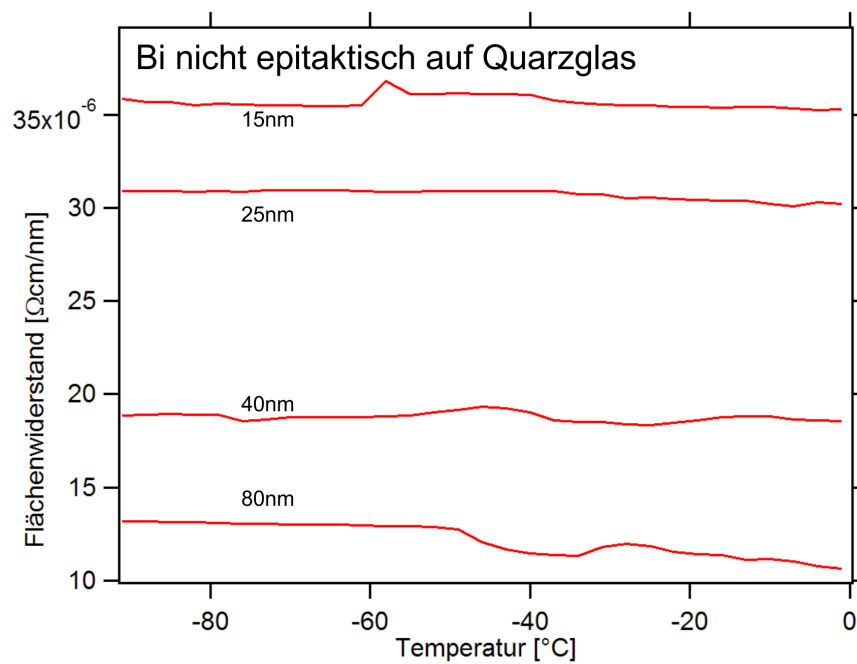


Abbildung 6.13: **Flächenwiderstand nicht epitaktischer Filme auf einem Glassubstrat in Abhängigkeit von der Temperatur.** Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten epitaktischen Systemen zeigt sich erstmals ein Trend zu negativen Temperaturkoeffizienten. Neben dem Verlauf der Kurven fällt vor allem der Absolutwert der Flächenwiderstände auf. So ist gegenüber den epitaktisch gewachsenen Filmen der Flächenwiderstand erheblich vergrößert.

Auffällig ist der in Abb. 6.13 und durch Differenzenbildung besser in Abb. 6.14 erkennbare, im Unterschied zu epitaktischen Filmen nun schwach negative Temperaturkoeffizient, der darauf schließen lässt, dass ein halbleitendes Verhalten der nicht epitaktischen Filme vorliegt. Die als Rohdaten aufgenommenen $I(V)$ - Kennlinien zeigten dabei in allen Fällen weiterhin ein ohmsches Verhalten. Eine Krümmung als Indiz für eine Abweichung davon wurde niemals beobachtet.

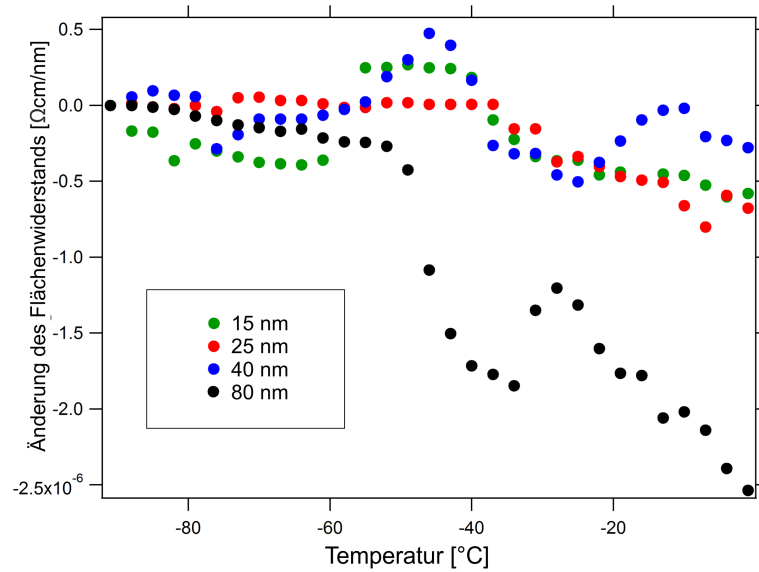


Abbildung 6.14: **Änderung des Flächenwiderstands** während der Aufheizung gegenüber dem bei -91 °C bei der jeweiligen Schichtdicke gemessenen Wert.

Allerdings konnte im untersuchten Schichtdickenbereich keine Umkehr hin zu einem positiven Temperaturkoeffizienten bei dicken Filmen beobachtet werden, was in Übereinstimmung mit den Messungen von Boffoue et al. ist, die erst bei Temperaturen über 270 K und Schichtdicken über 250 nm eine derartige Umkehr beobachtet haben [117]. Damit sind die Messreihen auf dem Glassubstrat als ein erstes Indiz dafür zu werten, dass dünne Wismutfilme sowohl metallisch als auch halbleitend sein können. Weitere Untersuchungen auf anderen Substraten sind daher erforderlich, um eine Systematik in den beobachteten Eigenschaften zu finden.

6.4.2 Polykristalline Filme auf NaCl

Aus den vorherigen Untersuchungen sowie aus einer Betrachtung der Vielzahl von berichteten Beobachtungen in der aktuellen Literatur geht hervor, dass die früher vermutete, reine Schichtdickenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu einem gewissen Grad einer Morphologieabhängigkeit gewichen, bzw. eine solche hinzugekommen ist. Als weiterer Beleg für eine derartige Morphologieabhängigkeit wurden im Anschluss an die bereits vorgestellten Messungen nicht-epitaktischen Filme auf NaCl - Proben gewachsen und diese in der gleichen Weise charakterisiert, wie die übrigen für diese Arbeit untersuchten Proben.

Zur Präparation dieser polykristallinen Filme wurde auf Erkenntnisse zurückgegriffen, die ganz am Anfang der Entwicklung epitaktischer Filme auf dem NaCl - Substrat entstanden: Es wurden mit dem Ziel, freitragende Filme zu präparieren, die ersten Wachstumsexperimente auf den NaCl - Kristallen durchgeführt, ohne die Kristalle vorher auf die in Kapitel 4.2 beschriebene Weise zu ätzen. Obwohl dieser Weg, die Substrate direkt wie vom Hersteller geliefert zu verwenden, damals als Misserfolg gewertet wurde und schließlich zu der im Rahmen dieser Arbeit optimierten Abfolge von Präparationsschritten geführt hat, konnte nun auf diese Resultate zurückgegriffen werden. Bedingt durch die überwiegend polykristalline Oberfläche der Substrate hat der Wismutfilm in diesem Fall nur wenige Möglichkeit, sich am Kristallgitter des NaCl zu orientieren. Es kommt, wie in Abb. 6.15 sichtbar, zu einem ungeordneten Wachstum mit einer gegenüber den epitaktischen Filmen dramatisch erhöhten Rauigkeit in Verbindung mit deutlich geringeren lateralen Ausmaßen der Kristallite. Die weitere Erhöhung der Rauigkeit verglichen mit den ebenfalls polykristallinen Filmen auf SiO₂ erklärt sich durch die bereits vorhandene Rauigkeit des nicht geätzten Substrates, welches vom Hersteller nur bis zum Erfüllen der Anforderungen aus der Infrarotoptik (im Wesentlichen mechanisch) poliert wurde.

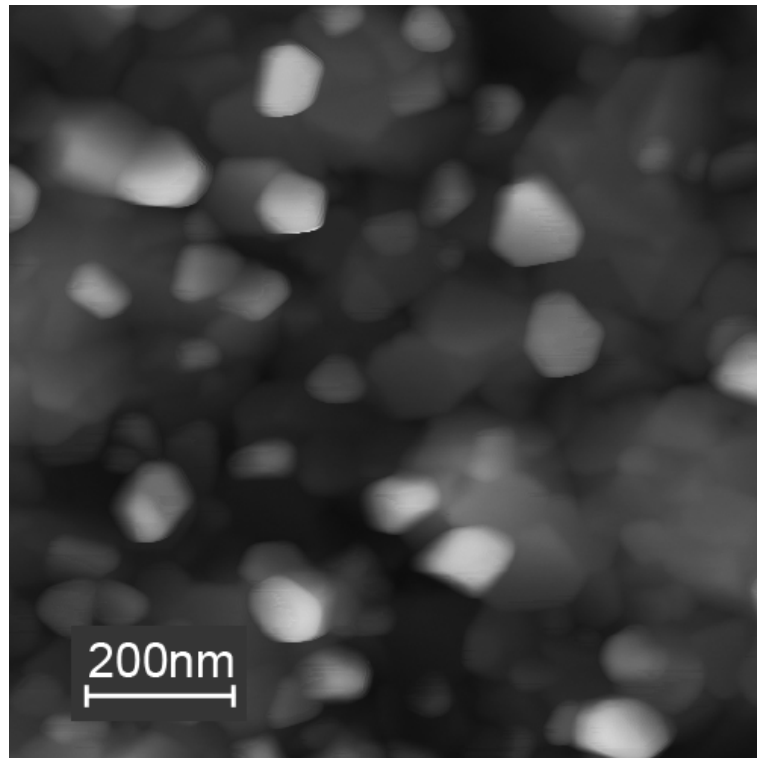


Abbildung 6.15: **40 nm Bi auf nicht geätztem NaCl:** Sichtbar ist die Neigung des Bi zu hexagonalen Kristalliten. Aus der zufälligen Ausrichtung dieser Kristallite ist weiterhin gut zu erkennen, dass keine Beziehung zum darunterliegenden Substrat besteht, so dass kein epitaktisches Wachstum stattgefunden hat. Die Rauigkeit des Filmes beträgt über 13 nm (rms), was mehr als das Zehnfache dessen ist, was bei epitaktischen Filmen beobachtet wurde. NC-AFM 1 μm x 1 μm .

Die elektrische Vermessung der Filme von 25 nm und 40 nm Dicke geschah wiederum in der bereits für die epitaktischen Filme ausführlich beschriebenen Weise. Hierbei ist es erstmals zu einer Änderung des Vorzeichens des Temperaturkoeffizienten gekommen: Während der Flächenwiderstand des dünneren der beiden Filme mit zunehmender Temperatur tendenziell leicht abnimmt, so ist der Temperaturkoeffizient im Fall des 40 nm dicken Filmes nun nahezu null. Bei beiden Schichtdicken war weiterhin der $I(V)$ - Verlauf über den gesamten Temperaturbereich vollständig ohmsch.

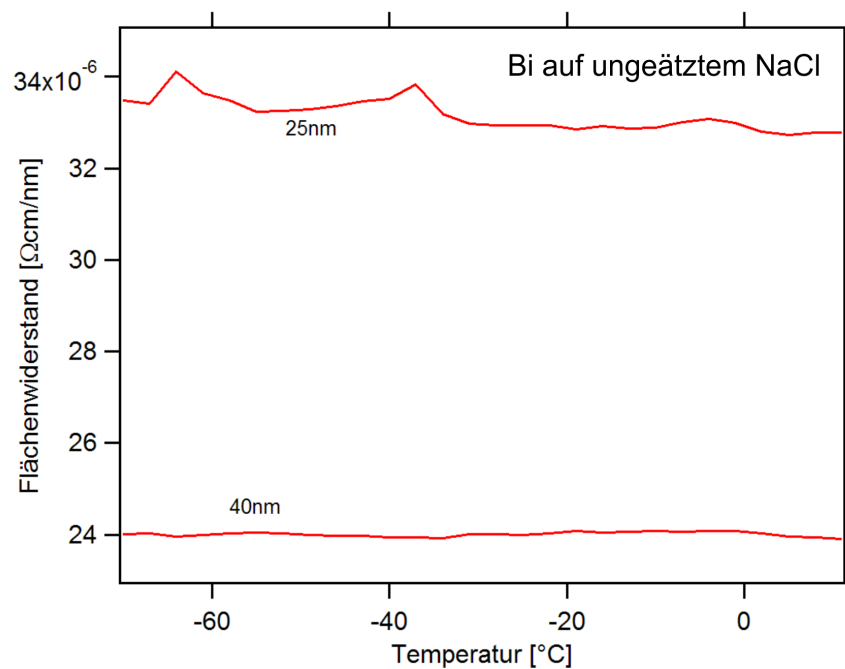


Abbildung 6.16: **Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit des Flächenwiderstandes dünner Wismutschichten auf ungeätzttem NaCl.** Während der dünnere der untersuchten Filme einen negativen Trend des Temperaturkoeffizienten zeigt, ist der Temperaturkoeffizient des dickeren Filmes nahezu null.

Vergleicht man die AFM-Bilder der beiden nicht epitaktischen Systeme, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, so sind deutliche Unterschiede auszumachen: Während die Morphologie der Filme auf dem Quarzglas keinerlei kristalline Ordnung erkennen lässt, ist das Bild im Fall der Filme auf dem ungeätzten NaCl-Substrat anders: Es sind bereits einzelne, größere hexagonale, und daher als einkristallin einzuschätzende Bereiche mit Ausdehnungen bis deutlich über 200 nm erkennbar. Damit handelt es sich dem visuellen Eindruck nach um eine Morphologie, die zwischen den polykristallinen, nicht epitaktischen Filmen auf der einen Seite und den epitaktischen Filmen auf der anderen Seite einzuordnen ist. Vergleicht man die Ausmaße der Kristallite mit den Messungen von Boffoue et al. [117], die einen positiven Temperaturkoeffizienten erst ab einer Schichtdicke von 250 nm in seinem System auf Glassubstraten gemessen haben, so fällt bei einer Zusammenschau von Abb. 1 und Abb. 3 in [117] auf, dass in den dort publizierten Messungen dies mit einer Korngröße oberhalb von 1 μm korrespondiert. Eine Existenz derart großer Körner, welche zumindest lokal den gleichen Effekt auslösen würden, ist nach dem visuellen Eindruck der AFM-Messung in Abb. 6.15 zumindest als möglich einzuschätzen. Abb. 5.1 zeigt bei

genauerem Hinsehen ebenfalls einzelne glatte Bereiche mit Abmessungen in der Größenordnung von 2 - 3 μm Kantenlänge, auf denen epitaktisches Filmwachstum zumindest denkbar ist.

6.5 Einfluss von Morphologieänderungen durch Tempern

Die vorgestellten Ergebnisse an epitaktischen Wismutfilmen sowohl auf Si (111) als auch auf NaCl wurden an nach dem als optimal erkannten Verfahren präparierten und damit ausgeheilten Wismutfilmen durchgeführt, wobei die Temperatur bei den elektrischen Messungen stets bei Raumtemperatur und darunter lag, wodurch Ausheileffekte in den Filmen während der Messung ausgeschlossen werden konnten, wie sie Lükermann beispielsweise in [48] gezielt herbeigeführt hatte und dabei eine Erhöhung der Leitfähigkeit um 50 % durch das Ausheilen erkennen konnte. Ebenso konnten Stanley und Cropper eine erhebliche Morphologieabhängigkeit der Leitfähigkeit an mittels laserunterstützter Deposition auf ein Glassubstrat aufgebrachten Filmen erkennen. Filme, die bei niedrigen Temperaturen gewachsen wurden, zeigten eine irreguläre Struktur und einen hohen Flächenwiderstand, während bei höheren Wachstumstemperaturen präparierte Filme mittels TEM als teilweise kristallin erkannt wurden und gleichzeitig einen gegenüber Wachstum bei Raumtemperatur halbierten Flächenwiderstand zeigten [118]. Um den möglichen Einfluss derartiger Ausheileffekte auf die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zu quantifizieren, und den Nachweis zu erbringen, dass es sich bei den beobachteten Änderungen des Temperaturkoeffizienten um eine Morphologieabhängigkeit handelt, wurde ein 25 nm dicker Bi-Film bei RT auf Si (111) aufgedampft, kontaktiert und ohne ihn zu tempern bezüglich der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes untersucht.

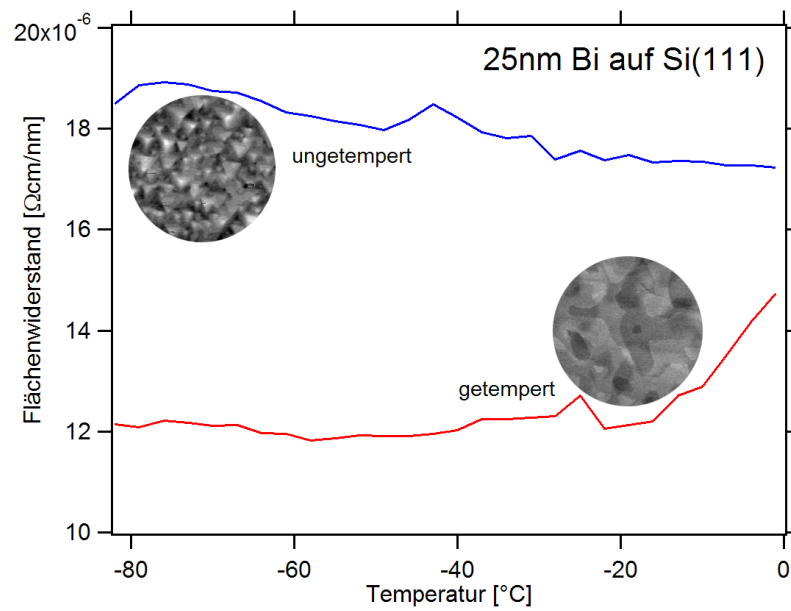


Abbildung 6.17: **Einfluss des Temperschlittes auf den Flächenwiderstand** am Beispiel eines 25 nm dicken Bi - Filmes auf Si (111). Der Flächenwiderstand des getemperten Films ist signifikant kleiner und vor allem ist der Temperaturkoeffizient des ungetemperten Films negativ, während an allen untersuchten getemperten epitaktischen Filmen ein positiver Temperaturkoeffizient beobachtet wurde. Die AFM-Insets zur Verdeutlichung der Strukturänderungen sind Ausschnitte aus Abb. 4.5.

Deutlich zu erkennen ist zunächst der erheblich größeren Flächenwiderstand im Fall des ungetemperten Films, der bei -80 °C um 51 % über dem des getemperten Films liegt, was eine hervorragende Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Lükermann [48] darstellt. Ursachen dieses Effekts sind zum einen die Ausbildung des durchgehenden Oberflächenzustands während des Temperns, der gemäß den Angaben in [46] auf ungetemperten Filmen nur einen sehr geringen Beitrag zur Leitfähigkeit leistet. Zum anderen nimmt mit zunehmender kristalliner Ordnung im Film die Leitfähigkeit des Volumens ebenfalls zu.

Als komplementäre Messung zu den Temperexperimenten in dieser Arbeit und von Lükermann haben Hirahara et al. den Oberflächenzustand wie in [44] dargestellt durch Anbieten von Sauerstoff während der Leitfähigkeitsmessung gezielt zerstört. Sie beobachteten bei 6 BL und bei 30 BL einen jeweils gleich großen Abfall der Leitfähigkeit durch Oxidation des Bi-Films an der Oberfläche. Im Fall des 30 BL dicken Films wurde eine Reduktion der Leitfähigkeit um 25 % erkannt, was als weiterer Beleg dafür angesehen werden kann, dass sowohl die Ausbildung des Oberflächenzustands als auch eine verbesserte Volumenleitfähig-

keit zu der in Abb. 6.17 gezeigten Verringerung des Flächenwiderstands durch Tempern beigetragen haben.

Weiterhin erkennbar ist der vor dem Tempern negative Temperaturkoeffizient, der sich nach dem Ausheilen des Films in einen positiven gewandelt hat. Betrachtet man die Morphologie solcher Filme, so ist eine Struktur der Oberfläche sichtbar, die sich sowohl von den epitaktischen Filmen als auch von den in diesem Kapitel vorgestellten nicht epitaktischen Filmen unterscheidet (vgl. Abb. 4.5 (a)). Als Gemeinsamkeit ist jedoch im Vergleich zwischen dem ungetemperten Film auf Silizium und den nicht-epitaktischen Filmen eine typische Strukturgröße im Bereich von 100 nm erkennbar, die zur Folge hat, dass sich Korngrenzen im Film in eben diesem Abstand voneinander befinden. Zusätzlich liegt die Rauigkeit der Oberfläche in einer ähnlichen Größenordnung, wie bei den nicht-epitaktischen Filmen auf dem Quarzglassubstrat. In beiden Fällen handelt es sich dabei um eine kleinskalige Rauigkeit auf einer Skala von einigen hundert nm parallel zur Oberfläche.

6.6 Feldeffekttransistor auf Wismutbasis

Als weiterer Beleg für ein halbleitendes Verhalten, dünner, nicht epitaktischer Wismutfilme konnte schließlich durch Aufdampfen eines Wismutfilmes auf dem nativen Oxid eines Siliziumwafers eine Beeinflussung der Leitfähigkeit des Filmes durch ein externes elektrisches Feld erzielt werden. Dieser Versuch geschah mit Hilfe einer Schattenmaske, durch die auf dem isolierenden Oxid Leiterbahnen aus Bi mit einer Breite von 0,4 mm und einer Länge von 5 mm aufgedampft wurden. Eine derartige Leiterbahn wurde an ihren Enden mit den bereits für die bisherigen elektrischen Charakterisierungen verwendeten Kontaktnadeln kontaktiert. Zur Erzeugung eines externen elektrischen Feldes wurde die Oxidschicht des Si-Wafers mechanisch an einer von der Leiterbahn einige mm entfernten Position entfernt. Dort konnte dann mit Hilfe einer bei Raumtemperatur flüssigen Galliumlegierung das Silizium ohmsch kontaktiert werden. An dem so entstandenen einfachen Feldeffekttransistor gelang es, den Strom durch die Bi-Leiterbahn mit Hilfe einer an das Si-Substrat angelegten Spannung zu manipulieren.

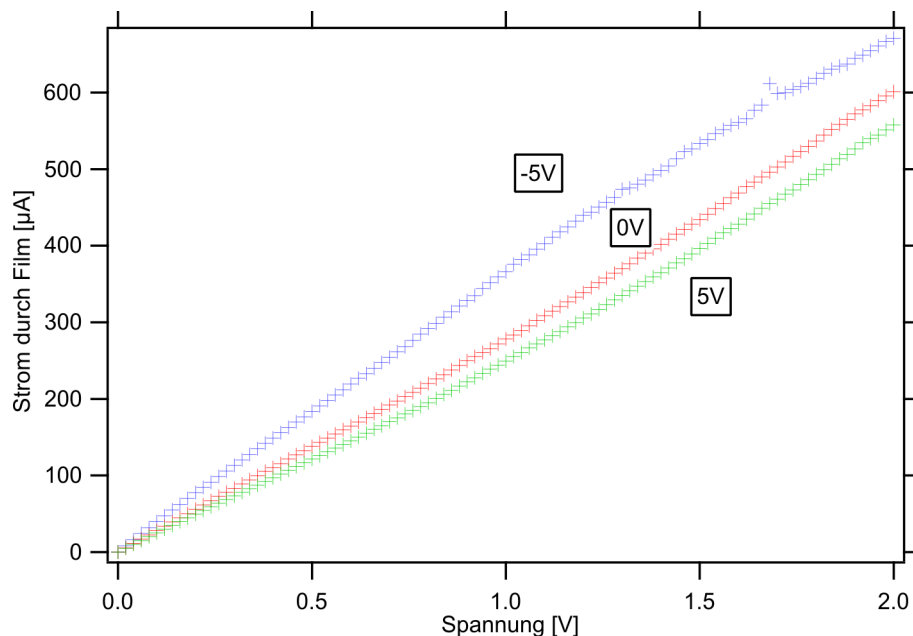


Abbildung 6.18: **I - V - Kennlinien einer polykristallinen Bi - Leiterbahn** von 20 nm Schichtdicke in Abhängigkeit vom Spannungsniveau des unter dem Film liegenden Si-Substrates.

Vor und nach der in Abb. 6.18 dargestellten Messung wurde der Leckstrom durch die Oxidschicht auf dem Silizium gemessen. Sowohl vor als auch nach der

Aufnahme der Kennlinien lag dieser bei den angegebenen Gatespannungen in der Größenordnung von wenigen Nanoampere. Daher ist es hier erstmals gelungen, die elektrische Leitfähigkeit einer dünnen, nicht epitaktischen Wismutschicht durch ein äußeres elektrisches Feld zu beeinflussen und somit prinzipiell die Möglichkeit eines Bi - Feldeffekttransistors zu demonstrieren. Auch wenn die Änderung der Leitfähigkeit durch die angelegte Spannung gering war und ebenso bedingt durch die im Kapitel 6.2 genannten Schwächen bei der Kontaktierung der so entstandene Transistor schnell zerstört wurde, zeigt dieses Experiment doch die prinzipielle Möglichkeit auf, mit Hilfe halbleitender Wismutfilme elektrische Ströme zu beeinflussen.

Kapitel 7

Einordnung der Beobachtungen und Resultate

Filmwachstum

Das Wachstum von dünnen Wismutfilmen auf Silizium mit einer Rauigkeit in der Größenordnung der Gitterkonstante war bislang Präparationsmethoden vorbehalten, welche eine Deposition bei niedrigen Temperaturen erfordern. In dieser Arbeit konnte eine wesentlich einfachere Präparationsmethode für bezogen auf die Oberflächenmorphologie gleichwertige Filme auf einem Si (111) - Substrat gezeigt werden. So entfallen die Schritte des Einkühlens und das schrittweise Filmwachstum mit mehreren Temperschritten. Die Ursache für die hohe Filmqualität ist der Abbau von Verspannungen durch das Tempern: So wächst der Film zunächst bei Raumtemperatur verspannt in einem epitaktischen Verhältnis von 6:7 auf. Bei Ausheiltemperaturen im Bereich von 200 °C nimmt die Mobilität des Wismuts derart zu, dass es innerhalb von wenigen Minuten des Ausheilens zu einem Abbau der Verspannung hin zu einem epitaktischen Verhältnis von 11:13 kommt. Dieser Film ist nahezu vollständig relaxiert und die Richtung der Gittervektoren von Substrat und Film stimmen überein. Dabei bleibt die vorher vorhandene (7x7) - Rekonstruktion unter dem Film intakt. Die Filme erwiesen sich dabei als stabil gegenüber Umwelteinflüssen: Es bildet sich eine wenige nm dünne Oxidschicht an der Oberfläche, welche den weiter innen liegenden Teil des Films schützt und weitere Oxidation verhindert.

Auf dem NaCl - Substrat konnte mit der in Kapitel 5 beschriebenen Präparationsmethode ein vollkommen neuer, reproduzierbar präparierbarer Zugang zu

nahezu perfekt glatten und sauberen Ausgangsflächen geschaffen werden. Diese Ausgangsflächen boten dem aufgetragenen Wismutfilm eine hervorragend geeignete Basis für ein epitaktisches Filmwachstum im epitaktischen Verhältnis 7:10 mit einer Restverspannung, welche ebenfalls unter 0,2 % liegt und damit der von Filmen auf Si (100) und Si (111) gleicht. Bedingt durch die hygroskopischen Eigenschaften von NaCl waren diese Filme allerdings weniger stabil bei Kontakt mit der Luft. Ausgehend von mikroskopischen Defekten zerstörte das Substrat den Film von unten her auf einer Zeitskala von wenigen Stunden. In einer Schutzgasatmosphäre waren diese Filme allerdings stabil aufzubewahren. Die abgelösten, freistehenden Filme auf TEM-Netzchen waren bedingt durch die Abwesenheit von NaCl wieder stabil an Luft.

Weiterhin konnte, wie im Ausblick dieser Arbeit gezeigt wird, die übertragbare Anwendbarkeit der beschriebenen Präparationsmethode für andere epitaktische Systeme auf der NaCl und KCl (100) - Fläche demonstriert werden. Bedingt durch die schnelle Löslichkeit von NaCl und KCl bei Raumtemperatur in Wasser ist die Methode auch geeignet, freistehende, einkristalline Filme mit wenigen nm Dicke zu präparieren, indem nach dem Filmwachstum das Substrat vorsichtig aufgelöst wird und der Film aus dem Wasser geborgen wird. So präparierte Filme wurden erfolgreich in Transmission mittels Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung untersucht, und dienten in verschiedenen zeitaufgelösten Beugungsexperimenten als gut geeignete Modellsysteme, um ultraschnelle Phänomene zu studieren [113].

Elektrische Leitfähigkeit

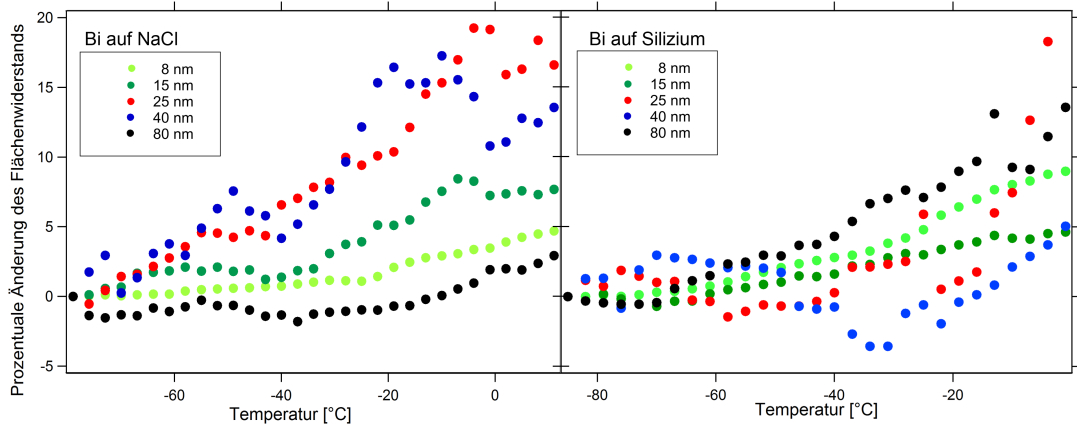


Abbildung 7.1: **Prozentuale Änderung des Flächenwiderstands** dünner Wismutfilme auf NaCl und Silizium. Es ist zu erkennen, dass die prozentualen Änderungen keiner schichtdickenabhängigen Systematik folgen und dass die prozentuale Änderung des Flächenwiderstands auf beiden Substraten in der gleichen Größenordnung liegt.

In Abb. 7.1 wurden Fällen die in Abb. 6.5 und Abb. 6.9 gezeigten Absolutwerte der Änderung des Flächenwiderstands durch den jeweiligen Ausgangswert dividiert, und für die jeweilige Schichtdicke wurde $\left(\frac{\rho(T) - \rho(T_{min})}{\rho(T_{min})}\right)$ gegen die Temperatur aufzutragen. Die jeweiligen Vergleiche innerhalb der Messkampagnen aus den beiden Substraten ergaben keinerlei schichtdickenabhängige Systematik, sondern neigten durch die zusätzliche Division durch den ebenfalls fehlerbehafteten ersten Messwert der jeweiligen Messreihe zu einer Verstärkung des Rauschens. Ebenso ist die prozentuale Änderung auf beiden Substraten im Rahmen des Messfehlers gleich. Somit kann durch diesen Vergleich kein Unterschied zwischen den Messreihen auf Silizium und denen auf dem NaCl - Substrat erkannt werden. Interessant ist das deswegen, weil der bereits aus Literatur [12, 57, 114] und eigenen Messungen als metallisch bekannte Oberflächenzustand im Fall von Filmen auf NaCl keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leistete. Somit ist davon auszugehen, dass auf beiden Substraten das Volumen des Films ebenfalls metallisch leitet.

Ein Vergleich der Absolutwerte der Flächenwiderstände bei gleicher Schichtdicke und gleicher Temperatur zeigt bereits den Einfluss der Filmqualität auf die Leitfähigkeit. Am Beispiel von 25 nm Dicke und bei einer Temperatur von -70 °C wurde der Flächenwiderstand in Abb. 7.2 gegenübergestellt.

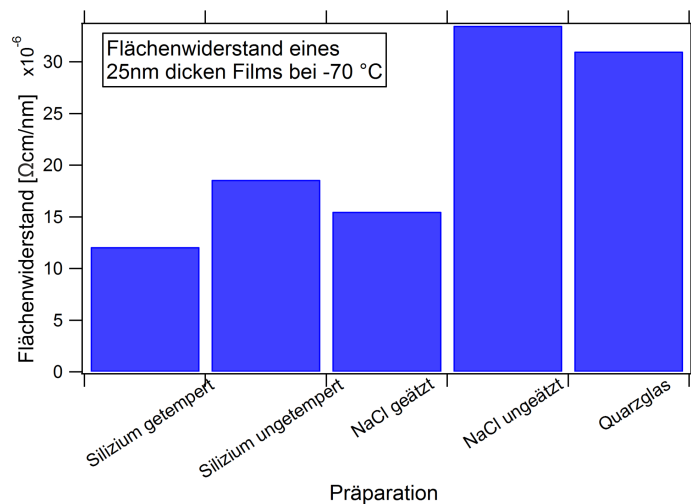


Abbildung 7.2: **Flächenwiderstand der untersuchten 25 nm dicken Wismutfilme bei einer Temperatur von -70 °C** Gegenüber den epitaktischen Filmen verdoppelt sich der Flächenwiderstand bei nicht-epitaktischem Wachstum. Auffällig ist weiterhin die Verdopplung des Flächenwiderstands im Fall von NaCl vom epitaktischen hin zum nicht epitaktischen Wachstum. Quarzglas und NaCl im nicht epitaktischen Fall liefern Flächenwiderstände in der gleichen Größenordnung.

Während im Fall von Filmen auf Silizium der ungetemperte Film einen gegenüber dem vollständig ausgeheilten Film einen wie auch von Lükermann beobachtet [48] einen um 50 % erhöhten Flächenwiderstand zeigt, fallen die nicht-epitaktischen, hochgradig polykristallinen Systeme noch einmal durch einen signifikant erhöhten Flächenwiderstand auf. Der Unterschied zwischen dem ausgeheilten Film auf Si und dem auf geätztem NaCl gewachsenen Film entspricht dem Anteil des Oberflächenzustands, der im Fall des auf Silizium gewachsenen Films zur Leitfähigkeit beiträgt und somit den elektrischen Widerstand verringert. Der Unterschied der zwischen dem ungetemperten Film auf Silizium und dem epitaktischen Film auf NaCl besteht, zeigt den Anteil an der Leitfähigkeit, der durch einen verbesserten Transport im Volumen eines nahezu einkristallinen Films gegenüber einem polykristallinen, aber immer noch ausgerichtet gewachsenen Film entsteht.

Vergleicht man zusätzlich die 2d - Leitfähigkeit in Abb. 6.6 mit den Resultaten aus [48], so fällt eine etwa um einen Faktor 3 erhöhte Leitfähigkeit der im Rahmen dieser Arbeit präparierten Filme auf. Als Ursache kommen hier kleinere Längenskalen in Betracht: Lükermann et al. verwendeten Probengeometrien mit Kontaktpads die sich bis zu mehr als 15 mm voneinander entfernt befanden.

den. Für die vorliegende Arbeit wurden hingegen Kontaktabstände von 1 mm verwendet, wodurch die Wahrscheinlichkeit von Defekten reduziert ist. Weiterhin wurden für diese Arbeit Kontakte an der Oberfläche des Films verwendet, so dass unter den Kontaktpads der Film epitaktisch wachsen konnte. Darüber hinaus kommt eine direkte Einleitung vom obenliegenden Kontaktpad in den Oberflächenzustand in Betracht, was störende Widerstände im untersuchten System eliminiert.

Es fällt bei einem Vergleich der beschriebenen Messreihen auf verschiedenen Substraten auf, dass epitaktisch gewachsene, (111) - orientierte Filme sowohl auf Silizium als auch auf NaCl bei allen untersuchten Schichtdicken Hinweise auf metallisches Leitfähigkeitsverhalten aufweisen. Also konnte der vorhergesagte Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter für epitaktische Filme im untersuchten Temperatur- und Schichtdickenbereich durch eine reine Schichtdickenvariation an epitaktischen Filmen nicht beobachtet werden, was auch in Übereinstimmung mit Arbeiten von Wu an (110) - orientierten Filmen [5] ist, wo ebenfalls eine solche Veränderung an epitaktischen Filmen nicht beobachtet wurde. Ebenso haben Aitani et al. und Hirahara et al. zuletzt 2014 und 2015 durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie und dazu komplementäre theoretische ab initio - Berechnungen für epitaktische Filme bis unterhalb von $30 \text{ BL} = 12 \text{ nm}$ einen metallischen Ladungsträgertransport bestätigt [28,60,119]. Der Grund für diese Beobachtungen ist nach Angabe von Hirahara et al. die Rückwirkung des sich auf epitaktischen Filmen bildenden Oberflächenzustands auf die Volumenbandstruktur.

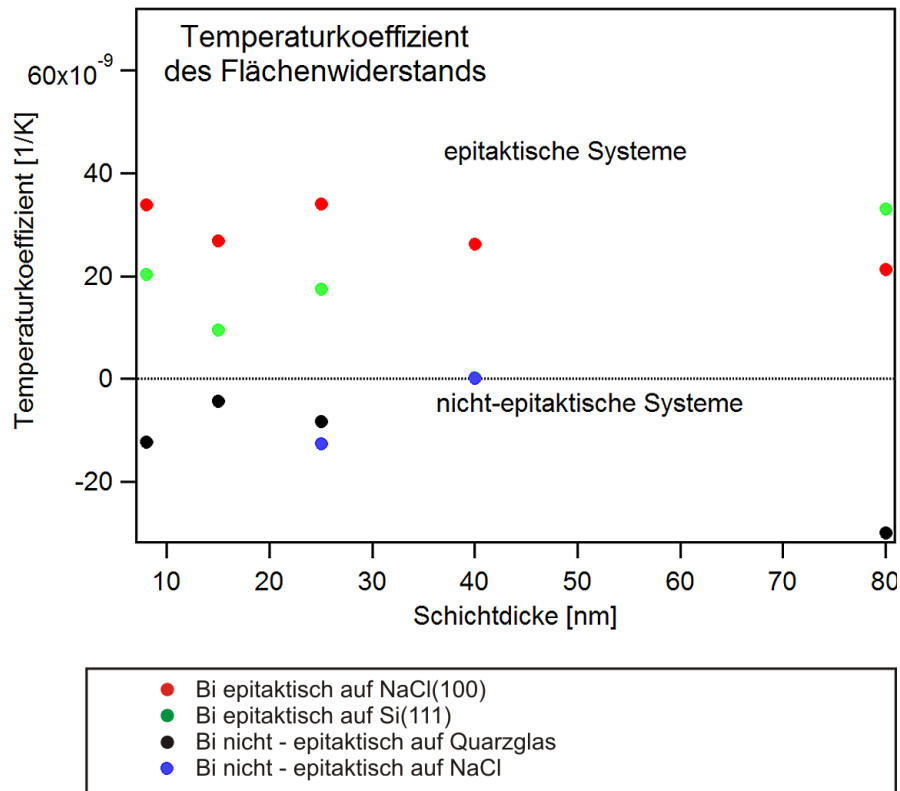


Abbildung 7.3: **Vergleich der Temperaturkoeffizienten des Flächenwiderstandes aller untersuchten Präparationen:** Sichtbar wird der positive Temperaturkoeffizient aller epitaktischer Systeme und der negative Temperaturkoeffizient im nicht epitaktischen Fall. Im Fall von Bi auf einer polykristallinen NaCl - Fläche ist eine Umkehrung vom negativen Temperaturkoeffizienten hin zu einem nahe bei null liegenden erkennbar.

Demgegenüber wurde bei nicht epitaktischen Filmen auf verschiedenen Substraten ein abweichendes Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet. Hier wurde bei den auf Quarzglas durchgeführten Messungen über den gesamten untersuchten Schichtdickenbereich ein negativer Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands der Filme beobachtet. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den von Boffoue et al. publizierten Messungen, welche ebenfalls auf Glassubstraten durchgeführt wurden, wobei der Film allerdings durch laserunterstützte Deposition präpariert wurde und so eine andere Morphologie erzielt wurde [117]. Boffoue et al. beobachteten dabei eine Umkehr von negativen zu positiven Temperaturkoeffizienten bei einer Schichtdicke von mehr als 200 nm was bei ihrer Präparationstechnik einer mittleren Korngröße von mehreren hundert nm entspricht. Derartige Korngrößen wurden mittels MBE auf Glassubstraten nicht erreicht. Röntgendiffraktometrienmessungen, die

ebenfalls in der Publikation von Boffoue gezeigt werden, deuten an, dass bei Schichtdicken oberhalb von 50 nm der Film deutliche kristallin geordnete Bereiche hat, und die Abmessungen der Kristallite erreicht durch die verwendete Präparationstechnik bereits mehrere hundert nm (Vgl. Abb. 2 in [117]).

Durch eine zum epitaktischen Wachstum auf NaCl komplementäre Messreihe auf nicht geätztem NaCl konnte schließlich mit Korngrößen im Bereich der von Boffoue erhaltenen, ein Hinweis auf ein halbleitendes, sich bei größeren Schichtdicken zum metallischen hin entwickelndes Verhalten eines polykristallinen Films auf dem NaCl - Substrat erzielt werden. Somit ist es gelungen, auf dem gleichen Substrat und bei gleichen Schichtdicken sowohl überwiegend metallische als auch überwiegend halbleitende Filme zu präparieren. Da hier das Substrat in seiner chemischen Zusammensetzung identisch war und nur durch eine bessere Orientierung der Oberfläche eine andere Morphologie des Filmes erzielt wurde, konnten auf diese Weise die Beobachtungen einer Morphologieabhängigkeit an Stelle einer reinen Substrat- oder Schichtdickenabhängigkeit zugeschrieben werden. Abb. 7.3 zeigt schließlich als Zusammenfassung der Messungen, dass epitaktische Filme mit großen Korngrenzenabständen im Bereich von μm bei allen untersuchten Schichtdicken einen positiven Temperaturkoeffizienten zeigten. Dem gegenüber zeigten die polykristallinen Filme einen negativen Temperaturkoeffizienten, der mit zunehmender Kristallitgröße auf NaCl sich hin zu einem Wert knapp über null änderte.

Eine Modellvorstellung einer derartigen Morphologieabhängigkeit geht von der Beobachtung von Hirahara et al. aus, dass die Interaktion von Volumenbandstruktur und Oberflächenzustand dafür verantwortlich ist, dass der Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter bei epitaktischen Filmen unterdrückt ist und solche Filme bzw. Bereiche in Filmen eine metallische Charakteristik zeigen. Briner et al. beobachteten mittels Rastertunnelpotentiometrie bereits 1996 Diskontinuitäten des elektrochemischen Potentials an Korngrenzen [120], was Hinweise auf veränderte elektronische Eigenschaften an diesen Orten liefert und Hinweise darauf gibt, dass es zwischen den Kristalliten Unterschiede in der elektronischen Struktur gibt. Epitaktische Wismutfilme mit Korngrenzenabständen im Bereich von μm und darüber können daher als eine Reihenschaltung von großen, durch Ausbildung des Oberflächenzustands auf der (111) - Fläche metallischen Bereichen mit wenigen halbleitenden, anders orientierten Bereichen dazwischen angesehen werden. Die metallischen Eigenschaften überwiegen daher bei der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Anders

ist es bei polykristallinen Filmen, mit typischen Korngrenzenabständen von 100 nm und darunter. Hier ist in der Vorstellung einer Reihenschaltung von - falls überhaupt vorhanden - kleinen metallischen Bereichen und dazwischen halbleitenden Bereichen ohne Oberflächenzustand der Anteil und damit der Einfluss der halbleitenden Bereiche größer, bis schließlich unterhalb eines gewissen Grades an „Unordnung“ im Film, wie in Abb. 7.4 dargestellt, der halbleitenden Anteil überwiegt und für einen negativen Temperaturkoeffizienten sorgt. Ein Übergang vom Halbleiter im Fall von sehr dünnen Schichten zum Metall bei größeren Schichtdicken wurde im Fall der untersuchten Filme auf ungeätzttem NaCl beobachtet. Dieses lässt sich dann durch das Überwachsen kleinerer Kristallite durch größere (111) - orientierte Bereiche erklären, durch welches dann der mit Oberflächenzustand behaftete, kristalline Anteil zunimmt. Damit korrespondierend nimmt der Anteil metallisch leitender Bereiche im Stromkreis zu, bis schließlich ein überwiegend metallisch leitendes Verhalten beobachtet wird. Für diese Annahme, dass größere Kristallite in diesem Fall die kleineren überwachsen können, spricht die Tatsache, dass der Grad der kristallinen Ordnung in Fall der polykristallinen Filme auf NaCl höher ist als im Fall der anderen untersuchten polykristallinen Systeme, was sich in einer in Abb. 6.13 erkennbaren, teilweise hexagonalen Struktur äußert. Die Tatsache, dass bei Filmen auf NaCl keine makroskopische Leitfähigkeit im Oberflächenzustand beobachtet wurde, kann im Sinne dieser Hypothese durch die Unterbrechung dieses Zustands durch Stufen und Stufenbündel im Substrat erklärt werden. So ist auf einer Skala von Millimetern der Oberflächenzustand oft genug unterbrochen um einen signifikanten Stromfluss zu unterdrücken. Lokal ist der Oberflächenzustand aber vorhanden. Er interagiert mit der Volumenbandstruktur und verursacht so auch im Volumen ein metallisches Verhalten.

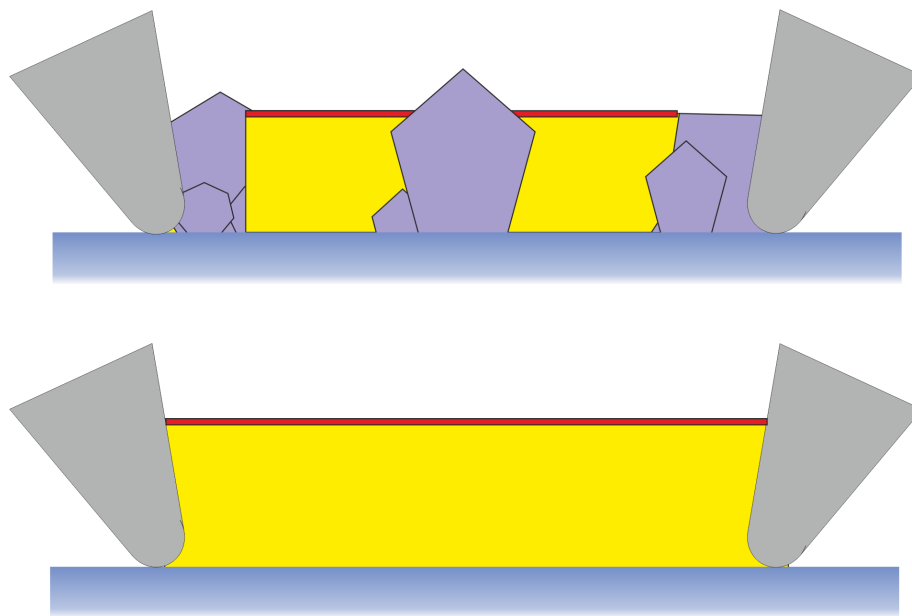


Abbildung 7.4: **Modellvorstellung der Morphologieabhängigkeit der elektrischen Charakteristik:** Oben ist ein polykristalliner Film mit einzelnen, einen rot gekennzeichneten Oberflächenzustand tragenden Bereichen dargestellt. Zwischen den Messspitzen fließt der Strom durch eine Reihenschaltung der gelb gekennzeichneten metallisch leitenden und der blauen, halbleitenden Anteile. Unten ist demgegenüber ein glatter, epitaktischer Film mit vollständig ausgebildetem Oberflächenzustand zu sehen. Es tritt überall metallisches Verhalten auf.

Ein weiteres starkes Indiz für die vorgestellte Hypothese der über die Ausbildung des Oberflächenzustands vermittelten Morphologieabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist die in Kapitel 6.5 vorgestellte Messung an einem nicht ausgeheilten Wismutfilm auf Si (111). In diesem Fall wurde eine Messung an einem nahezu perfekt gewachsenen epitaktischen Film auf gleichem Substrat bei gleicher Schichtdicke gegenübergestellt, die gänzlich andere Resultate liefert. Somit kann eine Substratabhängigkeit als Ursache für die Beobachtungen ebenso ausgeschlossen werden, wie ein reiner Schichtdickeneffekt, da beide Filme in der gleichen Anlage unter gleichen Wachstumsbedingungen präpariert wurden und somit die Abweichungen bei der Schichtdicke minimal sein sollten. Ein Umschalten von einem halbleitenden Film zu einem metallischen Verhalten durch das Herstellen eines durchgängigen Oberflächenzustands zusammen mit dem Ausheilen von die Leitfähigkeit reduzierenden Defekten erklärt schließlich die Beobachtungen: Der Flächenwiderstand nimmt signifikant ab und der Temperaturkoeffizient des Flächenwiderstands verändert sich, wie zu erwarten ist, von negativ zu positiv.

Kapitel 8

Ausblick

Während der Durchführung der vorliegenden Arbeit konnte die Präparation dünner Wismutfilme auf verschiedenen Substraten deutlich optimiert werden. Derartige Filme bieten vielfältige Möglichkeiten, mit weiteren Experimenten interessante Effekte zu beobachten. Beispielsweise werden seit einigen Jahren verstärkt Wismutverbindungen aus der Klasse der topologischen Isolatoren untersucht. Für das Wachstum derartiger Dünnschichtstrukturen bieten die hier vorgestellten Verfahren ideale Voraussetzungen. Darüber hinaus ermöglichen die auf NaCl gewachsenen Filme das Ablösen vom Substrat und damit die Herstellung freitragender Membranen, welche es ermöglichen darauf gewachsene Filme und Strukturen einfach und mit geringem apparativem Aufwand mit verschiedenen Methoden in Transmission zu untersuchen.

Das epitaktische Wachstum dünner metallischer Filme auf einem Alkalihalogenid - Substrat und das anschließende Ablösen der Filme mit dem Ziel, einen freistehenden Film zu präparieren, ist nicht ausschließlich auf dünne Wismutfilme beschränkt. Neben Wismut wurden die Materialien Eisen, Cobalt und Nickel hinsichtlich ihrer Eignung zur Epitaxie auf einem wie in Kapitel 5 beschrieben präparierten Substrat untersucht.

Nickel

Im Fall von Nickel gelang es ebenfalls, epitaktische Filme zu präparieren, welche sich durch eine hohe, über Ausdehnungen im Millimeterbereich konstante Qualität auszeichnen. Im Gegensatz zu Wismutfilmen, welche bereits in hoher Qualität bei Raumtemperatur aufgedampft werden können und deren Qualität durch vorsichtiges Tempern bei 80 °C nochmals leicht gesteigert werden konnte, erfordert das Wachstum von Nickelfilmen höhere Präparationstemperaturen im Bereich von 350 °C.

Um die eingesetzten NaCl - Proben zuverlässig bei derartigen Temperaturen präparieren zu können, musste der verwendete Probenhalter in der Form leicht modifiziert werden, dass zusätzliche Klemmen aus 0,7 mm starkem Molybdändraht die Probe gegen Herausfallen aus dem Halter sichern. Denn bedingt durch die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von NaCl und dem Aluminium des Halters kommt es ansonsten möglicherweise zu einem Herausfallen der senkrecht nach unten hängenden Probe aus dem an der Rückseite geheizten Halter. Alle weiteren Präparationsschritte erfolgten ansonsten, wie es in Kapitel 4 für das Reinigen und Ätzen der NaCl - Substrate beschrieben ist. Nach dem Transfer der Proben in das UHV-System wurden die Proben langsam (Aufheizrate < 20 K/min) auf die erforderliche Temperatur von 350 °C geheizt, um thermisch bedingte Spannungen im Substrat durch zu schnelle Temperaturänderungen möglichst gering zu halten. Im Anschluss an diese Aufheizphase wurde das Substrat mehrere Stunden lang bei der zum Filmwachstum vorgesehenen Temperatur ausgegast.

Nickel wurde wie alle übrigen im Rahmen dieser Arbeit benutzten Materialien mit Hilfe des in Kapitel 2 beschriebenen Verdampfers auf die auf 350 °C geheizte Probe aufgedampft. Im Anschluss an den Aufdampfvorgang wurden die Proben ebenfalls langsam wieder bis auf Raumtemperatur abgekühlt und nach dem Abkühlen aus der Anlage heraustransferiert.

AFM-Untersuchungen an Luft zeigen bei auf die beschriebene Weise präparierten Filmen eine Oberfläche mit einer Rauigkeit von 1 nm rms und darunter. Weiterhin zeigen mittels Elektronenbeugung in Transmission am abgelösten Film aufgenommene Beugungsbilder eine vierzählige Geometrie mit klar begrenzten Reflexen, was für ein auch im Volumen nahezu perfektes epitaktisches Wachstum spricht.

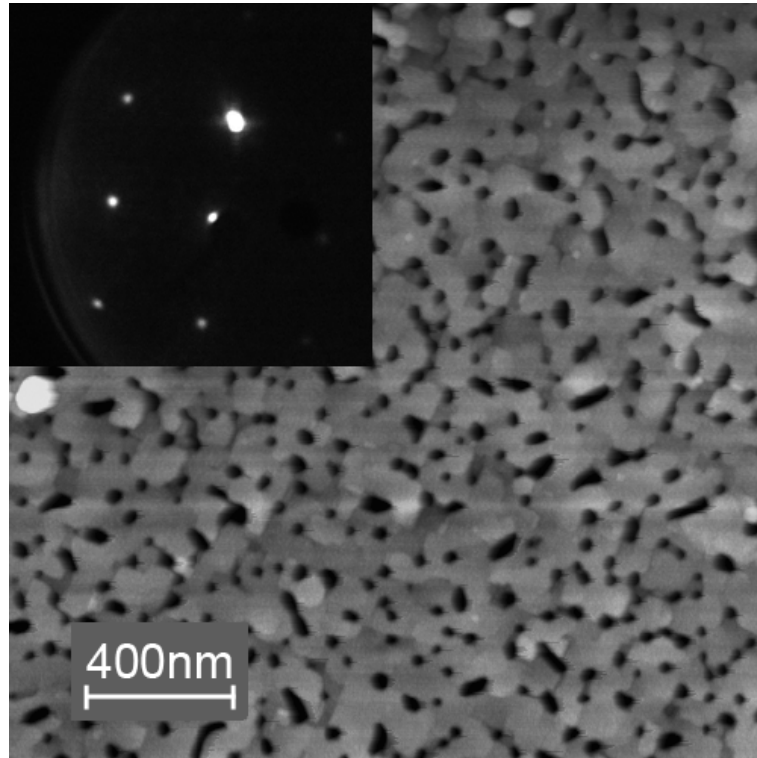


Abbildung 8.1: **20 nm Nickel auf NaCl präpariert bei 350 °C** NC-AFM, 2 µm x 2 µm. Eingefügt ist ein in Transmission aufgenommenes Beugungsbild, welches eine vierzählige Symmetrie zeigt und auf ein epitaktisches Wachstum schließen lässt. $E = 30 \text{ keV}$.

Eine vielversprechende Anwendung für derartige Filme könnte möglicherweise die Untersuchung von durch Abscheidung aus der Gasphase (CVD, chemical vapour deposition) gewachsenem Graphen auf dem Nickelfilm [121] sein. In diesem Fall wäre durch ein Auflösen des Substrates in Wasser der Metallfilm mit dem darauf gewachsenen Graphen verschiedenen, mittels Elektronen in Transmission durchgeführten Untersuchungsmethoden zugänglich, ohne einen Nickel-Einkristall aufwändig auf eine für Elektronen transparente Schichtdicke dünn zu schleifen. Problematisch ist jedoch, dass in vielen Publikationen zum Wachstum von Graphen auf Nickel eine Temperatur von 600 °C bis 1000 °C angegeben wird [122]. Schon bei einer Temperatur von 600 °C, also 200 K unterhalb des Schmelzpunktes von NaCl, liegt jedoch nach Messungen von Bethge et al. die Abdampfrate von NaCl bei etwa $2 \cdot 10^{-11} \text{ g/cm}^2\text{s}$ [123, 124]. Diese Messungen erklären somit die Beobachtung, dass Nickelfilme, die bei 350 °C gewachsen wurden, sich im UHV bei einer Temperatur von 600 °C makroskopisch sichtbar vom NaCl-Substrat ablösen. Der Grund hierfür ist das Abdampfen des NaCl, was in einer Gasbildung unterhalb des Filmes resultiert, die schließlich den Film

von der Oberfläche abhebt. Somit wäre für derartige Experimente, die Graphen auf dem Nickelfilm in Transmission untersuchen sollen, ein Precursorgas erforderlich, welches bereits bei Temperaturen im Bereich von 400 °C bis maximal 500 °C zu einer Bildung von Graphen an der Oberfläche führt.

Cobalt

Die Epitaxie von Cobalt auf NaCl gestaltete sich ungleich problematischer, als im Fall von Nickel, da in diesem Fall eine sehr empfindliche Abhängigkeit des beobachteten Wachstumsmodus von der Probertemperatur beim Aufdampfen des Films festgestellt wurde [125]: Bei Temperaturen unterhalb von 400 °C wurde ein hochgradig polykristallines Wachstum beobachtet, während sich bereits bei einer Temperatur von 420 °C der Film komplett vom Substrat löst, und das Cobalt einkristalline, dreidimensionale Inseln mit Ausmaßen größer als 1 μm x 1 μm bei einer Dicke von typischerweise 60 nm bildet.

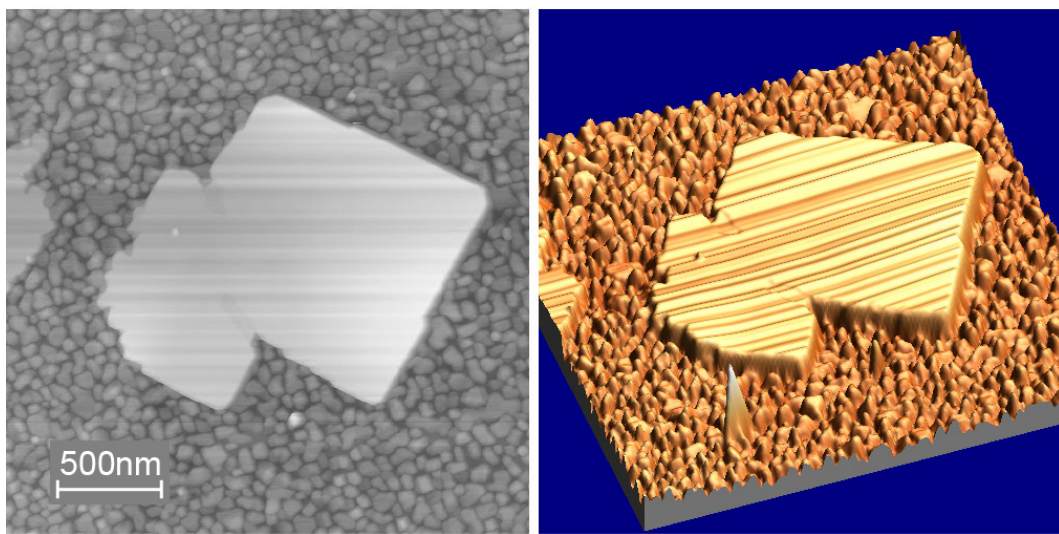


Abbildung 8.2: **Dreidimensionale Cobaltinsel** nach Präparation bei 400°C. links: Aufsicht, erkennbar ist die Rechtwinkligkeit der Insel. rechts: 3d-Darstellung, welche die Höhe der Insel über dem Co - Film deutlich sichtbar macht. NC-AFM, 2,5 μm x 2,5 μm .

Dabei geht die Bildung dieser Inseln einher mit einem Ausheilen des noch nicht vollständig zerstörten Filmes. Daher ist es im Fall von Cobalt nur möglich, einen teilweise monokristallinen Film zu präparieren. Ein so präparierter Film weist daher neben einkristallinen Bereichen immer auch bis auf das Substrat reichende Löcher sowie dreidimensionale Inseln auf. Diese Inseln zeigen eine flache Oberfläche sowie eine rechteckige Form.

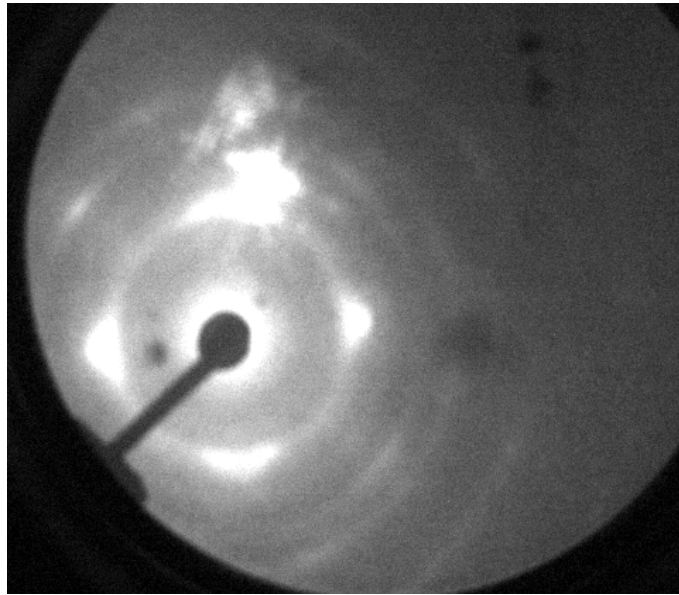


Abbildung 8.3: **TED - Beugungsbild** eines 20 nm dicken, freistehenden Cobaltfilms bei einer Elektronenenergie von 30 keV. Deutlich sichtbar ist die vierzählige Struktur, welche erkennen lässt, dass das Cobalt in der fcc - Struktur aufgewachsen ist. Neben der vierzähligen Symmetrie sind zusätzlich Ringe deutlich geringerer Intensität sichtbar, welche ein texturiertes Wachstum erkennen lassen, bei dem die Kristallite gegenüber der vom Substrat vorgegebenen Orientierung verdreht aufgewachsen sind.

Zusammen mit einem in Transmission gewonnenen vierzähligen Beugungsbild, wie es Abb. 8.3 zeigt, ist daraus zu erkennen, dass der Cobaltfilm in der fcc-Struktur wächst [126], wie es für Temperaturen oberhalb von 400 °C auch bereits von Patrician [127] beobachtet wurde.

An einer weiteren Probe konnte das beschriebene Verhalten des Cobalts reproduziert werden: Während der Film sich in weiten Bereichen der Probe geschlossen hat, sind deutlich tiefe Löcher im Film zu erkennen, welche bis auf das Substrat reichen, was den Schluss nahelegt, dass es bei einer Temperatur, die für ein epitaktisches Wachstum eines Co-Films notwendig wäre, bereits zu einem Aufreißen des Filmes kommt. Somit ist für Cobalt NaCl als Substrat für ein epitaktisches Filmwachstum als nur bedingt geeignet einzuschätzen.

Eisen

Für Eisen konnte wiederum durch AFM-Messungen ein epitaktisches Wachstum beobachtet werden, wobei dafür eine Probertemperatur von 330 °C erforderlich war [128, 129]. Die NaCl - Substrate wurden dafür bis auf diese Temperatur erhitzt und nach einem mehrstündigen Ausgasen schließlich bedampft. Während des Bedampfens machte sich bereits die extreme Reaktivität des Eisens bemerkbar. Bedingt durch diese Reaktivität sank der beobachtete Druck im Inneren der UHV-Kammer während des Aufdampfens und danach deutlich ab und erreichte Werte von unter 10^{-10} mbar. Diese enorme Reaktivität erschwerte allerdings auch in einem erheblichen Maße die Untersuchung der Filme mittels AFM an Luft. So konnte auf allen untersuchten Filmen eine ausgeprägte Mikrorauigkeit, bedingt durch eine aufgerissene Oxidschicht, an der Oberfläche beobachtet werden.

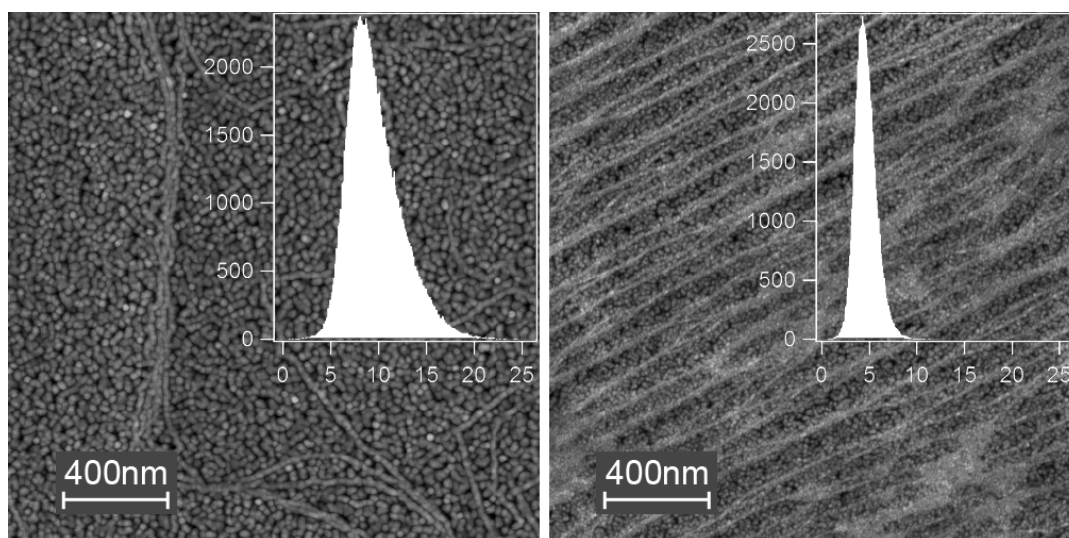


Abbildung 8.4: **20 nm dicke Eisenfilme auf NaCl.** Während links das Substrat nahezu ideal eben war und sich nur wenige Stufen im Film ausgebildet haben, war das Substrat im rechts gezeigten Fall leicht fehlgeneigt, was in einer regelmäßigen Stufenfolge im Film resultiert. NC - AFM, 2 μm x 2 μm .

Abb. 8.4 zeigt solche Filme, welche einerseits durch eine geringe Fehlneigung des Substrats bedingte Stufen aufweisen, welche aber andererseits die beschriebene oberflächliche Mikrorauigkeit zeigen. Diese tritt an den Stufen des Films nochmals verstärkt auf. Bedingt durch die Tatsache, dass die Oxidschicht an der Oberfläche nicht wie im Fall von Wismut geschlossen ist und daher nicht zu einer Passivierung der Eisenschicht führt, sind die präparierten Filme an Luft nicht stabil und oxidieren auf einer Zeitskala von wenigen Stunden komplett, bis

das Substrat freiliegt. Zur Quantifizierung dieser Beobachtung wurde schließlich eine weitere Eisenprobe in der gleichen, vorher beschriebenen Weise präpariert und an dieser wurde mittels AFM in einer Serie von direkt nacheinander entstandenen Aufnahmen die zeitliche Änderung der Rauigkeit bestimmt.

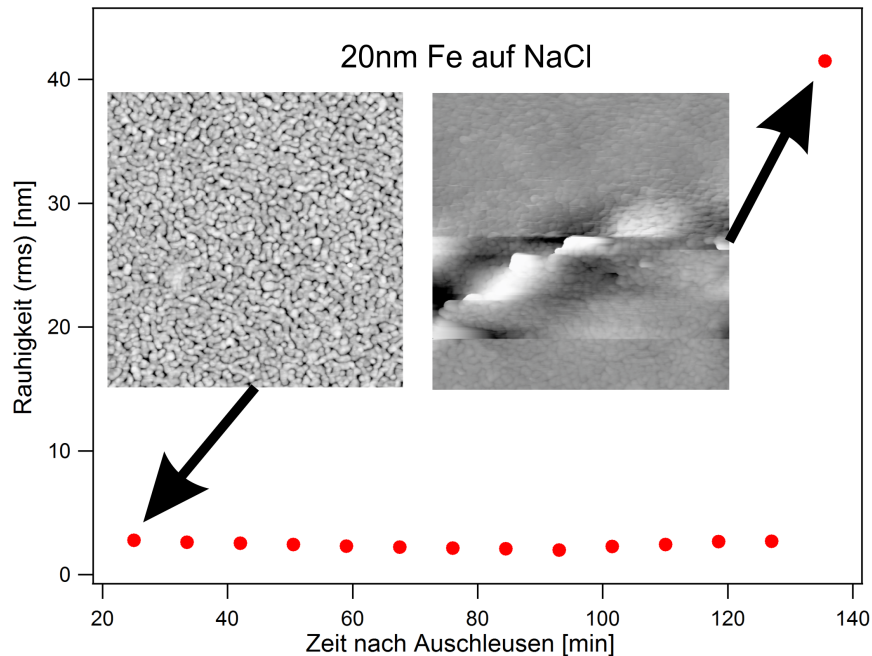


Abbildung 8.5: **Rauigkeit eines Eisenfilms** auf NaCl in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Öffnen der Schleuse. Nach Abschluss der Messreihe war die Probe mit im Lichtmikroskop deutlich sichtbaren Rissen überzogen. Die AFM-Bilder zeigen ein Gesichtsfeld von $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$.

Zwei Stunden nach dem Kontakt der Probe mit Luft kam es zu der erwarteten Zerstörung des Filmes: Während zunächst die Rauigkeit von 2 nm (rms) im Rahmen der Messauflösung konstant blieb und nur kleinste Änderungen durch thermische Drift und Veränderungen an der AFM-Spitze zu beobachten waren, wurde, wie in Abb. 8.5 gezeigt, 135 min nach dem Öffnen der Schleuse und damit Kontakt der Probe zur Umgebungsluft eine massive Zunahme der Oberflächenrauigkeit beobachtet. Dies ist verbunden mit großflächigen Rissen im Film, wie sie auch im Fall von Nickel und Cobalt beobachtet wurden, durch welche das NaCl - Substrat in Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit kommt, was ebenfalls die Zersetzung der Filme beschleunigt. Diese Risse wurden auch mittels des den Scanbereich des eingesetzten AFM kontinuierlich beobachtenden Lichtmikroskops beobachtet. Für Abhilfe sorgen könnte hier ausschließlich eine Handhabung der Proben fern von der Feuchtigkeit der Umgebungsluft, beispiels-

weise durch die Errichtung eines mit Schutzgas gefüllten Handschuhkastens an der Schleusenkammer der zur Präparation eingesetzten Anlage.

Übertragung der Präparationsmethode auf KCl

Kaliumchlorid wird vom Anbieter der NaCl-Einkristallscheiben in den gleichen Abmessungen und mit den gleichen Spezifikationen hinsichtlich Rauigkeit der mechanisch polierten Oberflächen angeboten. Es lag daher nahe, die Präparationsmethode, durch Ätzen mittels kurzem Wasserkontakt der drehenden Probe und anschließendem Verdrängen des Wassers mittels 2-Propanol auf dieses Substrat zu adaptieren.

Erste Experimente erwiesen sich auch hier als vielversprechend. Es konnten mittels AFM gezeigt werden, dass analog zu Abb. 5.1 die Oberfläche im Lieferzustand eine erhebliche Rauigkeit und Polierriefen aufwies, welche nach der Behandlung mit Wasser und Propanol einer glatten Fläche mit einer Atomlage hohen Stufen gewichen ist. Ebenso ist es gelungen, LEED - Beugungsbilder dieser Fläche aufzunehmen, welche komplementär zum AFM die Sauberkeit der Oberfläche nachwiesen. Für epitaktische Systeme, bei denen KCl gegenüber NaCl ein günstigeres Verhältnis der Gitterparameter zwischen Substrat und Adsorbat anbietet, ist auf diese Weise eine alternative Präparationsmethode gegeben. Diese ist ebenfalls dazu geeignet, durch Auflösen des Substrats nach der Präparation freistehende Filme zu produzieren.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die es ermöglicht haben, diese Arbeit anzufertigen oder in einer sonstigen Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danke ich vor allem Herrn Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen, der es mir ermöglicht hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren und der immer mit Rat und Tat, vielen hilfreichen Ideen und einem scheinbar unerschöpflichen Wissen zur Stelle war, ohne das diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Frank Meyer zu Heringdorf für die vielen guten Ratschläge und zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen, die entscheidend zum Verständnis der beobachteten Phänomene beigetragen haben. Ihm und den weiteren Kollegen des LEEM / PEEM-Teams danke ich weiterhin dafür, dass gegen Ende der Arbeit noch die LEEM-Messungen möglich waren, die in eindrucksvoller Weise die Ergebnisse der AFM- und LEED-Messungen bestätigt und visualisiert haben. Selbstverständlich zu erwähnen ist noch der nicht-wissenschaftliche Teil der Arbeitsgruppe bestehend aus Heinz Wolf, Lukas Kujawinski, Doris Tarasevitch und Angela Poddig. Ohne euch würde hier in der Gruppe vieles nicht so gut laufen wie es läuft und so manches technische Problem wäre zu einem echten Hindernis geworden. Weiterhin danke ich der gesamten Arbeitsgruppe für eine sehr angenehme und dabei ausgesprochen produktive Arbeitsatmosphäre: Es war eine schöne Zeit hier - vielen Dank dafür! Nicht vergessen werden darf selbstverständlich meine Lebensgefährtin Yvonne Beaugrand, die immer für mich da ist, und mich immer wenn es nötig wurde daran erinnert hat, dass es auch ein Leben jenseits der Physik gab und gibt. Andererseits hat sie mich wiederholt an die Notwendigkeit der Fertigstellung dieser Arbeit erinnert. Yvonne, schön, dass es dich gibt!

Literaturverzeichnis

- [1] Lutsikii, V. *ZhEFT Pis ma Redaktsiiu* **2**, 391 (1965).
- [2] Damodara Das, V. and Vaidehi, S. *Journal of Material Science* , 1185 (1984).
- [3] Hoffman, C., Meyer, J., Bartolli, F., Venere, A., Yi, X., Hou, C., Wang, H., and Ketterson, J. *Physical Review B* **48**, 11431 (1993).
- [4] Saito, K., Sawahata, H., Komine, T., and Aono, T. *Phys. Rev. B* **93**, 041301 (2016).
- [5] Wu, K. and Chern, M. *Journal of Applied Physics* **104**, 033704 (2008).
- [6] de Marcillac, P., Coron, N., Dambier, G., Leblanc, J., and Moalic, J.-P. *Nature* **422** (2003).
- [7] Bundesamt für Strahlenschutz, Natürliche Umweltradioaktivität. (2004).
- [8] Gallo, C., Chandrasekhar, B., and Sutter, P. *Journal of Applied Physics* **34**, 144 (1963).
- [9] Hanisch, A., Krenzer, B., Pelka, T., Möllenbeck, S., and Horn-von Hoegen, M. *Physical Review B* **77** (2008).
- [10] Krenzer, B., Hanisch-Blicharski, A., Schneider, P., Payer, T., Möllenbeck, S., Osmani, O., Kammler, M., Meyer, R., and Horn-von Hoegen, M. *Physical Review B* **80**, 024307 (2009).
- [11] Franket, D. and Chu, H. *Physical Review B* **61**, 183 (2000).
- [12] Ast, C. and Höchst, H. *Physical Review Letters* **87**, 177602 (2001).
- [13] Ast, C. and Höchst, H. *Physical Review Letters* **90**, 016403 (2003).

- [14] Hirahara, T., Nagao, T., Bihlmayer, I. M. G., Chulkov, E. V., Koroteev, Y. M., and Hasegawa, S. *Physical Review B* **75**, 035422 (2007).
- [15] Koseva, R., Mönch, I., Schumann, J., Arndt, K.-F., and Schmidt, O. *Thin Solid Films* **518**, 4847 (2010).
- [16] Zhang, W., Zhang, R. Y. H.-J., Dai, X., and Z.Fang. *New Journal of Physics* **12**, 065013 (2010).
- [17] Barreto, L., Kühnemund, L., Edler, F., Tegenkamp, C., Mi, J., Bremholm, M., Iversen, B. B., Frydendahl, C., Bianchi, M., and Hofmann, P. *Nano Letters* **14**(7), 3755 (2014).
- [18] Moore, J. *Nature* **11** (2010).
- [19] Hasan, M. Z. and Kane, C. L. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [20] Kane, C. L. and Mele, E. J. *Science* **314**(5806), 1692 (2006).
- [21] Aguilera, I., Friedrich, C., and Blügel, S. *Phys. Rev. B* **91**, 125129 (2015).
- [22] Fei, P., Xue-Jin, L., Zhao-Liang, L., Shu-Li, Y., and Dong-Min, C. *Chin. Phys. B* **19**, 78201 (2010).
- [23] Jnawali, G., Wagner, T., Hattab, H., Möller, R., Lorke, A., and von Hogen, M. H. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **8**, 27 (2010).
- [24] Cucka, P. and Barrett, C. *Acta Crystallographica* **15**, 865 (1962).
- [25] Mönig, H., Sun, J., Koroteev, Y., Bihlmayer, G., Wells, J., Chulkov, E., Pohl, K., and Hoffmann, P. *Physical Review B* **72**, 085410 (2005).
- [26] Hirahara, T., Miyamoto, K., Matsuda, I., Kadono, T., Kimura, A., Nagao, T., Bihlmayer, G., Chulkov, E. V., Qiao, S., Shimada, K., Namatame, H., Taniguchi, M., and Hasegawa, S. *Phys. Rev. B* **76**, 153305 (2007).
- [27] Takayama, A., Sato, T., Souma, S., Oguchi, T., and Takahashi, T. *Nano Letters* **12**(4), 1776 (2012).
- [28] Hirahara, T., Shirai, T., Hajiri, T., Matsunami, M., Tanaka, K., Kimura, S., Hasegawa, S., and Kobayashi, K. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 106803 (2015).
- [29] Hofmann, P. *Progress in Surface Science* **81**(5), 191 (2006).

- [30] Bychkov, Y. A. and Rashba, E. *JETP lett* **39**(2), 78 (1984).
- [31] Hirahara, T., Miyamoto, K., Kimura, A., Niinuma, Y., Bihlmayer, G., Chulkov, E. V., Nagao, T., Matsuda, I., Qiao, S., Shimada, K., Namatame, H., Taniguchi, M., and Hasegawa, S. *New Journal of Physics* **10**(8), 083038 (2008).
- [32] Fuchs, K. *Mathematical Proceedings of the Philosophical Society* (1938).
- [33] Sondheimer, E. *Advances in Physics* **1** (1952).
- [34] Kumar, A. and Katyal, O. *Applied Physics A* **52**, 265 (1991).
- [35] Drude, P. *Annalen der Physik* **306**, 566 (1900).
- [36] Ibach, H. and Lüth, H. *Festkörperphysik, 5. Auflage*. Springer, (2002).
- [37] Kumar, A. and Katyal, O. P. *Journal of Material Science* , 51 (1990).
- [38] Pichard, C., Teller, C., and Tosser, A. *Thin Solid Films* **62**, 189 (1979).
- [39] Garcia, N., Kao, Y., and Strongin, M. *Physical Review B* **5**, 2029 (1972).
- [40] Chu, H. *Physical Review B* **51**, 5532 (1995).
- [41] Rogacheva, E., Lyubchenko, S., and Dresselhaus, M. *Thin Solid Films* **516**, 3411 (2008).
- [42] Rosenbaum, R. and Galibert., J. *Journal of Physics: condensed Matter* **16**, 5849 (2004).
- [43] Jnawali, G., Wagner, T., Hattab, H., R.Möller, and Horn-von Hoegen, M. *Physical Review B* **79**, 193306 (2009).
- [44] Hirahara, T., Matsuda, I., Yamazaki, S., Miyata, N., and Nagao, S. H. T. *Applied Physics Letters* **91** (2007).
- [45] Hirahara, T., Bihlmayer, G., Sakamoto, Y., Yamada, M., Miyazaki, H., Kimura, S.-i., Blügel, S., and Hasegawa, S. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 166801 (2011).
- [46] Lükermann, D., Sologub, S., Pfnür, H., and Tegenkamp, C. *Phys. Rev. B* **83**, 245425 (2011).

- [47] Jnawali, G. *Growth, Morphology and Conductivity in Semimetallic/Metallic Films on Si(001)*. Dissertation an der Uni Duisburg-Essen, (2009).
- [48] Lükermann, D. *Spin-Bahn-Kopplung in niedrigdimensionalen Strukturen auf Oberflächen - Wachstum und elektronischer Transport*. Dissertation an der Leibniz Universität Hannover, (2013).
- [49] Jnawali, G., Klein, C., Wagner, T., Hattab, H., Zahl, P., Acharya, D. P., Sutter, P., Lorke, A., and Horn-von Hoegen, M. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 266804 (2012).
- [50] Lükermann, D., Sologub, S., Pfnür, H., Klein, C., Horn-von Hoegen, M., and Tegenkamp, C. *Phys. Rev. B* **86**, 195432 (2012).
- [51] Klein, C., Vollmers, N. J., Gerstmann, U., Zahl, P., Lükermann, D., Jnawali, G., Pfnür, H., Tegenkamp, C., Sutter, P., Schmidt, W. G., and Horn-von Hoegen, M. *Phys. Rev. B* **91**, 195441 May (2015).
- [52] Pfnür, H., Lükermann, D., and Tegenkamp, C. *physica status solidi (a)* **209**(4), 627 (2012).
- [53] Marcano, N., Sangiao, S., Magén, C., Morellón, L., Ibarra, M. R., Plaza, M., Pérez, L., and De Teresa, J. M. *Phys. Rev. B* **82**, 125326 (2010).
- [54] Klein, C. *Erzeugung, Analyse und Manipulation von Systemen mit spin-aufgespaltenen Zuständen*. Dissertation an der Uni Duisburg-Essen, (2015).
- [55] Kröger, P., Sologub, S., Tegenkamp, C., and Pfnür, H. *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**(22), 225002 (2014).
- [56] Sologub, S., Lükermann, D., Pfnür, H., and Tegenkamp, C. *Phys. Rev. B* **88**, 115412 (2013).
- [57] Cottin, M. C., Bobisch, C. A., Schaffert, J., Jnawali, G., Sonntag, A., Bihlmayer, G., and Möller, R. *Applied Physics Letters* **98** (2011).
- [58] Wells, J. W., Handrup, K., Kallehauge, J. F., Gammelgaard, L., Bøggild, P., Balslev, M. B., Hansen, J. E., Petersen, P. R. E., , and Hofmann, P. *Journal of Applied Physics* **104**, 053717 (2008).

- [59] Marcano, N., Sangiao, S., Teresa, J. D., Morellón, L., Ibarra, M., Plaza, M., and Pérez, L. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 1460 (2010).
- [60] Aitani, M., Hirahara, T., Ichinokura, S., Hanaduka, M., Shin, D., and Hasegawa, S. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 206802 Nov (2014).
- [61] Bauer, E. and Poppa, H. *Thin Solid Films* **12**, 167 (1972).
- [62] Henzler, M. and Göpel, W. *Oberflächenphysik des Festkörpers, 2. Auflage*. Teubner, (2002).
- [63] Momentive Performance Materials, Datenblatt Emissivity Data for Boron-lectric PBN Heaters. .
- [64] Henderson, R., Marcus, R., and Polito, W. *Journal of Applied Physics* **42**, 1208 (1971).
- [65] Gerfen, B. *Hausarbeit am Institut für Festkörperphysik, Hannover* (1999).
- [66] Glassbrenner, C. and Slack, G. *Physical Review* **134**, A1058 (1963).
- [67] Kury, P., Hild, R., Thien, D., Günter, H.-L., Meyer zu Heringdorf, F.-J., and Horn-von Hoegen, M. *Review of Scientific Instruments* **76**, 083906 (2005).
- [68] Sauerbrey, G. *Zeitschrift für Physik A* **155**, 206 (1959).
- [69] Davisson, C. and Germer, L. *Physical Review* **30**, 705 (1927).
- [70] Seah, M. and Dench, W. *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979).
- [71] Horn-von Hoegen, M. *Zeitschrift für Kristallographie* **214**(10), 591 (1999).
- [72] Horn-von Hoegen, M. *Zeitschrift für Kristallographie* **214**(11), 684 (1999).
- [73] Scheithauer, U., Meyer, G., and Henzler, M. *Surface Science* **178**, 441 (1986).
- [74] Ewald, P. *Annalen der Physik* , 1008 (1917).
- [75] Friedrich, W., Knipping, P., and Laue, M. *Annalen der Physik* **346**, 971 (1913).
- [76] E.Bauer. *Physikalische Blätter* **44**, 255 (1988).

- [77] Bauer, E. *Reports of Progress in Physics* **57**, 895 (1994).
- [78] J.I.Flege, X.W.Tang, and M.S.Altman. *Characterization of Materials* **359**, 159 (2012).
- [79] Binnig, G., Quate, C., and Gerber, C. *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [80] Horcas, I., Fernandez, R., Gomez-Rodriguez, J., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., and Baro, A. *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007).
- [81] Partin, D., Heremans, J., Morelli, D., Thrush, C., Olk, C., and Perry, T. *Physical Review B* **38**, 3818 (1988).
- [82] van Hulst, J., Jaeger, H., and Radelaar, S. *Physical Review B* **52**, 5953 (1995).
- [83] Nagao, T., Doi, T., Sekiguchi, T., and Hasegawa, S. *Japanese Journal of Applied Physics* **39**, 4567 (2000).
- [84] Nagao, T., Sadowski, J., Saito, M., Yaginuma, S., Fujikawa, Y., Kogure, T., Ohno, T., Hasegawa, Y., Hasegawa, S., and Sakurai, T. *Physical Review Letters* **93**, 105501 (2004).
- [85] Hattab, H., Zubkov, E., Bernhart, A., Jnawali, G., Bobisch, C., Krenzer, B., Acet, M., Möller, R., and Horn-von Hoegen, M. *Thin Solid Films* **516**, 8227 (2008).
- [86] Hattab, H., Jnawali, G., and von Hoegen, M. H. *Thin Solid Films* **570**, Part A, 159 (2014).
- [87] Janzen, A. *Temperaturabhängigkeit der Surfactant - modifizierten Epitaxie von Ge auf Si (111)*. Diplomarbeit am ILP, Uni -GH Essen, (2000).
- [88] Takayanagi, K., Tanishiro, Y., Takahashi, S., and Takahashi, M. *Surface Science* **164**, 367 (1985).
- [89] Kammler, M. and Horn-von Hoegen, M. *Surface Science* **576**, 56 (2005).
- [90] Sadowski, J., Nagao, T., Yaginuma, S., Fujikawa, Y., Sakurai, T., Oreshkin, A., Saito, M., and Ohno, T. *Journal of Applied Physics* **99**, 014904 (2006).

- [91] Nagao, S. Y. T., Sadowski, J., Saito, M., Nagaoka, K., Fujikawa, Y., Sakurai, T., and Nakayama, T. *Surface Science* **601**, 3593 (2007).
- [92] Hanisch - Blicharski, A. *Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen zur Untersuchung des ballistischen Wärmetransports in nanoskaligen Heterosystemen*. PhD thesis, Universität Duisburg - Essen, (2009).
- [93] Jnawali, G., Hattab, H., Bobisch, C. A., Bernhart, A., Zubkov, E., Deiter, C., Weisemoeller, T., Bertram, F., Wollschläger, J., and R. Möller, M. H. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **7**, 441 (2009).
- [94] Jnawali, G., Hattab, H., Krenzer, B., and Horn von Hoegen, M. *Physical Review B* **74**, 195340 (2006).
- [95] Jnawali, G., Hattab, H., Meyer zu Heringdorf, F.-J., Krenzer, B., and Horn-von Hoegen, M. *Physical Review B* **76**, 035337 (2007).
- [96] Jnawali, G., Hattab, H., Bobisch, C., Bernhart, A., Zubkov, E., Möller, R., and Horn-von Hoegen, M. *Surface Science* **603**, 2057 (2009).
- [97] Lifshits, V., Saranin, A., and Zotov, A. *Surface Phases on Silicon: Preparation, Structures and Properties*. Wiley, (1994).
- [98] Entin, I. and Smirnova, I. *Acta Crystalligraphica* **A45**, 577 (1989).
- [99] Häuptl, K. and Wiemann, P. *Zeitschrift für Analytische Chemie* **314**, 337 (1983).
- [100] People, R. and J.C.Bean. *Applied Physics Letters* **47**, 332 (1985).
- [101] Srolovitz, D. *Acta metallurgica* **37**, 621 (1989).
- [102] Shilkrot, L., Srolovitz, D., and Tersoff, J. *Physical Review B* **62**, 8397 (2000).
- [103] Dumpich, G. and Wassermann, E. *Surface Science* **33**, 203 (1972).
- [104] Forssell, J. and Persson, B. *Journal of the Physical Society of Japan* **29**, 1532 (1970).
- [105] Donohoe, A. and Robins, J. *Journal of Crystal Growth* **17**, 70 (1972).
- [106] Dumpich, G. and Wassermann, E. *Surface Science* **87**, 141 (1979).

- [107] Rupprechter, G., Hayek, K., Renon, L., and Jose-Yacaman, M. *Thin Solid Films* **260**, 148 (1995).
- [108] Rupprechter, G., Hayek, K., and Hofmeister, H. *Journal of Catalysis* **173**, 409 (1998).
- [109] Wassermann, B., S.Mirbt, Reif, J., Zink, J., and Matthias, E. *Journal of Chemical Physics* **92**, 10049 (1993).
- [110] Toennies, J., Traeger, F., Vogt, J., and Weiss, H. *Journal of Chemical Physics* **120**, 11347 (2004).
- [111] Janzen, A., Krenzer, B., Heinz, O., Zhou, P., Thien, D., Meyer zu Heringdorf, F.-J., D. von der Linde, and Horn-von Hoegen, M. *Review of Scientific instruments* **78**, 013906 (2007).
- [112] Rajkovic, I., Ligges, M., Zhou, P., Payer, T., Meyer zu Heringdorf, F.-J., Horn-von Hoegen, M., and von der Linde, D. *Ultrafast Phenomena XVI, Springer Series in Chemical Physics* **92** (2009).
- [113] Ernstorfer, R., Harb, M., Hebeisen, C., Sciaini, G., Dartigalongue, T., Rajkovic, I., Ligges, M., von der Linde, D., Payer, T., Horn-von Hoegen, M., Meyer zu Heringdorf, F.-J., Kruglik, S., and Miller, R. *Ultrafast Phenomena XVI, Springer Series in Chemical Physics* **92** (2009).
- [114] Yokota, K., Takeda, J., Dang, C., Han, G., McCarthy, D. N., Nagao, T., Hishita, S., Kitajima, M., and Katayama, I. *Applied Physics Letters* **100**(25) (2012).
- [115] Xiao, S., Wei, D., and Jin, X. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 166805 (2012).
- [116] Ramadan, A., El-Shabiny, A., and El-Sayed, N. *Thin Solid Films* **209**(1), 32 (1992).
- [117] Boffoue, M., Lenoir, B., Jacquot, A., Scherrer, H., Dauscher, A., and Stölzer, M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**(12) (2000).
- [118] Stanley, S. A. and Cropper, M. D. *Applied Physics A* **120**(4), 1461 (2015).
- [119] Koroteev, Y. M., Bihlmayer, G., Chulkov, E. V., and Blügel, S. *Physical Review B* **77**, 045428 (2008).
- [120] Briner, B. and Feenstra, R. *Physical Review B* **54**, 5283 (1996).

- [121] Liu, W., Chung, C.-H., Miao, C.-Q., Wang, Y.-J., Li, B., Ruan, L.-Y., Patel, K., Park, Y.-J., Woo, J., and Xie, Y.-H. *Thin Solid Films* **518**, 128 (2010).
- [122] Chae, S., Ganes, F., Kim, K., E.S.Kim, Han, G., Kim, S.-M., Yoon, H.-J. S. S.-M., Choi, J.-Y., Park, M., Yang, C., and Lee, D. P. Y. *Advanced Materials* **21**, 2328 (2009).
- [123] Rothberg, G., Eisenstadt, M., and Kusch, P. *The Journal of Chemical Physics* **30** (1959).
- [124] Bethge, H. and Keller, K. *Journal of Crystal Growth* **23**, 105 (1974).
- [125] Otsuka, K. and Wayman, C. M. *Phys. Stat. Sol.* **22**, 559 (1967).
- [126] Kato, T. and Ogawa, S. *Japanese Journal of Applied Physics* **9**, 875 (1970).
- [127] Patrician, T. J. and Wayman, C. M. *Phys. Stat. Sol.* **6**, 449 (1971).
- [128] Honma, T. and Wayman, C. *Journal of Applied Physics* **36**, 2791 (1965).
- [129] Collins, L. and Heavens, O. *Proc. Phys. Soc.* **70**, 265 (1956).

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Eigene Veröffentlichungen

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- **Ultrathin Epitaxially Grown Bi(111) Membranes** - T. Payer, I. Rajkovic, M. Ligges, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, F.-J. Meyer zu Heringdorf; Appl. Phys. Lett. 93 (2008) p. 93102
- **High-Quality Epitaxial Bi(111) Films on Si(111) by Isochronal Annealing** - T. Payer, C. Klein, M. Acet, V. Ney, M. Kammler, F. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen; Thin Solid Films 520, 6905 (2012)
- **Electronic acceleration of atomic motions and disordering in bismuth** - G. Sciaini, M. Harb, S. G. Kruglik, T. Payer, C. T. Hebeisen, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Yamaguchi, M. Horn-von Hoegen, R. Ernstorfer, R. J. Dwayne Miller; Nature 458 (2009) p. 56
- **Phonon confinement effects in ultra-thin, epitaxial Bismuth-films on Silicon studied by time-resolved electron diffraction** - B. Krenzer, A. Hanisch-Blicharski, P. Schneider, T. Payer, S. Möllenbeck, O. Osmani, M. Kammler, R. Meyer, M. Horn-von Hoegen; Phys. Rev. B80 (2009) p. 24307
- **Transient anisotropy in the electron diffraction of femtosecond laser-excited bismuth** - P. Zhou, C. Streubühr, M. Ligges, T. Brazda, T. Payer, F. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, D. von der Linde; New Journal of Physics 14, 103031 (2012)
- **Ultrafast laser induced melting and ablation studied by time-resolved diffuse X-ray scattering** - M. Nicoul, F. Quirin, A.M. Lindenberg, A. Barty, D.M. Fritz, D. Zhu, H. Lemke, M. Chollet, D.A. Reis, J. Chen, S. Ghimire, M. Trigo, M. Fuchs, K.J. Gaffney, J. Larsson, T. Becker, S. Meyer, T. Payer, F. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, M. Jerman; EPJ Web of Conferences 41, 04013 (2013)
- **Atomic View of the Photoinduced Collapse of Gold and Bismuth** - R. Ernstorfer, M. Harb, C.T. Hebeisen, G. Sciaini, T. Dartigalongue, I. Rajkovic, M. Ligges, D. von der Linde, T. Payer, M. Horn-von Hoegen, F.-J. Meyer zu Heringdorf, S. Kruglik, R.J.D. Miller; Ultrafast Phenomena

XVI, ed. by P. Corkum, K. Nelson, E. Riedle, R. Schoenlein, S. DeSilvestri, Springer Series in Chemical Physics 92, 113 (2009)

- **Electron-phonon energy transfer in Bi observed by time resolved electron diffraction** - I. Rajkovic, M. Ligges, P. Zhou, T. Payer, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, D. von der Linde; Ultrafast Phenomena XVI, ed. by P. Corkum, K. Nelson, E. Riedle, R. Schoenlein, S. DeSilvestri, Springer Series in Chemical Physics 92, 110 (2009)

Vorträge auf Tagungen

- **Epitaxial growth of Aluminium on Silicon(111) studied by SPA-LEED and STM** - Thomas Payer, Christian Wiethoff, Michael Horn-von Hoegen; DPG - Frühjahrstagung 2007
- **Preparation of High-Quality Ultrathin Free-Standing Bismuth Films** - Thomas Payer, Manuel Ligges, Ivan Rajkovic, Ping Zhou, Dietrich von der Linde, Michael Horn-von Hoegen, Frank Meyer zu Heringdorf; DPG - Frühjahrstagung 2008
- **Interface formation and thin film growth of single crystalline Bi(111) on the NaCl(100) surface** - Thomas Payer, Frank Meyer zu Heringdorf, Michael Horn-von Hoegen; DPG - Frühjahrstagung 2009